

Best Available Copy

PCT/JP 2004/010828

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

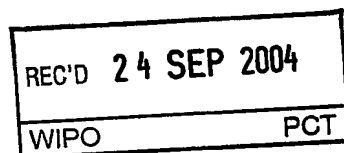
02.8.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 8月 8日

出願番号  
Application Number: 特願2003-290544  
[ST. 10/C]: [JP 2003-290544]



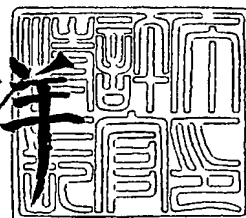
出願人  
Applicant(s): コニカミノルタホールディングス株式会社  
シャープ株式会社  
独立行政法人産業技術総合研究所

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 DKY01605  
【提出日】 平成15年 8月 8日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 B41J 2/01  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカテクノロジーセンター株式  
                                会社内  
    【氏名】 岩下 広信  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカテクノロジーセンター株式  
                                会社内  
    【氏名】 山本 和典  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区长池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内  
    【氏名】 西尾 茂  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所  
                                つくばセンター内  
    【氏名】 村田 和広  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000001270  
    【氏名又は名称】 コニカミノルタホールディングス株式会社  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005049  
    【氏名又は名称】 シャープ株式会社  
【特許出願人】  
    【識別番号】 301021533  
    【氏名又は名称】 独立行政法人 産業技術総合研究所  
【代理人】  
    【識別番号】 100090033  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 荒船 博司  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 027188  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

帯電した溶液の液滴を基材に吐出する液体吐出装置であって、

先端部から前記液滴を吐出する先端部の内部直径が $25[\mu\text{m}]$ 以下のノズルを有する液体吐出ヘッドと、前記ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段と、前記液滴の吐出を受ける絶縁性素材からなる基材とを備え、

前記液体吐出ヘッドの吐出を行う雰囲気、露点温度 $9^\circ(\text{C})$ 以上であって水の飽和温度未満に維持する吐出雰囲気調節手段を備えることを特徴とする液体吐出装置。

**【請求項 2】**

帯電した溶液の液滴を基材に吐出する液体吐出装置であって、

先端部から前記液滴を吐出する先端部の内部直径が $25[\mu\text{m}]$ 以下のノズルを有する液体吐出ヘッドと、前記ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段と、前記液滴の吐出を受ける基材とを備え、

前記基材の表面の少なくとも液滴の吐出を受ける範囲について、表面抵抗 $10^9[\Omega/\text{cm}^2]$ 以下としたことを特徴とする液体吐出装置。

**【請求項 3】**

帯電した溶液の液滴を基材に吐出する液体吐出装置であって、

先端部から前記液滴を吐出する先端部の内部直径が $25[\mu\text{m}]$ 以下のノズルを有する液体吐出ヘッドと、前記ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段と、前記液滴の吐出を受ける基材とを備え、

前記基材を絶縁性材料から形成すると共に、前記基材の表面の少なくとも液滴の吐出を受ける範囲に表面抵抗を $10^9[\Omega/\text{cm}^2]$ 以下とする表面処理層を設けたことを特徴とする液体吐出装置。

**【請求項 4】**

帯電した溶液の液滴を基材に吐出する液体吐出装置であって、

先端部から前記液滴を吐出する先端部の内部直径が $25[\mu\text{m}]$ 以下のノズルを有する液体吐出ヘッドと、前記ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段と、前記液滴の吐出を受ける基材とを備え、

前記基材を絶縁性材料から形成すると共に、前記基材の表面の少なくとも液滴の吐出を受ける範囲について、界面活性剤の塗布を行うことにより表面処理層を設けたことを特徴とする液体吐出装置。

**【請求項 5】**

前記ノズルの内部直径が $20[\mu\text{m}]$ 未満であることを特徴とする請求項 1, 2, 3 又は 4 記載の液体吐出装置。

**【請求項 6】**

前記ノズルの内部直径が $8[\mu\text{m}]$ 以下であることを特徴とする請求項 5 記載の液体吐出装置。

**【請求項 7】**

前記ノズルの内部直径が $4[\mu\text{m}]$ 以下であることを特徴とする請求項 7 記載の液体吐出装置。

**【請求項 8】**

帯電した溶液の液滴を基材に吐出する液体付着方法であって、

先端部から前記液滴を吐出する先端部の内部直径が $25[\mu\text{m}]$ 以下のノズルを有する液体吐出ヘッドと、前記ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段とを備える液体吐出装置により前記液滴を吐出すると共に、

前記液体吐出ヘッドの吐出を行う雰囲気、露点温度 $9^\circ(\text{C})$ 以上であって水の飽和温度未満に維持することを特徴とする液体付着方法。

**【請求項 9】**

帯電した溶液の液滴を基材に吐出する液体付着方法であって、

先端部から前記液滴を吐出する先端部の内部直径が $25[\mu\text{m}]$ 以下のノズルを有する液体

吐出ヘッドと、前記ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段とを備える液体吐出装置により前記液滴を吐出すると共に、

前記基材の表面の少なくとも液滴の吐出を受ける範囲について、表面抵抗 $10^9 [\Omega/\text{cm}^2]$ 以下としたことを特徴とする液体付着方法。

【請求項 10】

帯電した溶液の液滴を基材に吐出する液体付着方法であって、

先端部から前記液滴を吐出する先端部の内部直径が $25 [\mu\text{m}]$ 以下のノズルを有する液体吐出ヘッドと、前記ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段とを備える液体吐出装置により前記液滴を吐出すると共に、

前記基材を絶縁性材料から形成すると共に、前記基材の表面の少なくとも液滴の吐出を受ける範囲に表面抵抗を $10^9 [\Omega/\text{cm}^2]$ 以下とする表面処理層を設けたことを特徴とする液体付着方法。

【請求項 11】

帯電した溶液の液滴を基材に吐出する液体付着方法であって、

先端部から前記液滴を吐出する先端部の内部直径が $25 [\mu\text{m}]$ 以下のノズルを有する液体吐出ヘッドと、前記ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段とを備える液体吐出装置により前記液滴を吐出すると共に、

前記基材を絶縁性材料から形成すると共に、前記基材の表面の少なくとも液滴の吐出を受ける範囲について、界面活性剤の塗布を行うことにより表面処理層を設けたことを特徴とする液体付着方法。

【請求項 12】

帯電した溶液の液滴を基材に吐出する液体付着方法であって、

絶縁性素材からなる前記基材の表面の少なくとも液滴の吐出を受ける範囲について界面活性剤の塗布を行い表面処理層を形成する工程と、

先端部の内部直径が $25 [\mu\text{m}]$ 以下のノズル内の溶液に吐出電圧を印加すると共に前記ノズルの先端部から前記基材の表面処理層に前記液滴を吐出する工程と、

前記吐出された液滴が乾燥、固化した後に当該液滴が付着した部分を除く表面処理層を除去する工程とを備える液体付着方法。

【請求項 13】

前記ノズルの内部直径が $20 [\mu\text{m}]$ 未満であることを特徴とする請求項 8 から 12 のいずれかに記載の液体付着方法。

【請求項 14】

前記ノズルの内部直径が $8 [\mu\text{m}]$ 以下であることを特徴とする請求項 13 記載の液体付着方法。

【請求項 15】

前記ノズルの内部直径が $4 [\mu\text{m}]$ 以下であることを特徴とする請求項 14 記載の液体付着方法。

【請求項 16】

請求項 8 から 15 のいずれかに記載の液体の吐出方法を用いて、前記基材に金属ペーストからなる液滴の吐出を行う回路基板の配線パターン形成方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液体吐出装置、液体付着方法及び回路基板の配線パターン形成方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、基材に液体を吐出する液体吐出装置、液体付着方法及び回路基板の配線パターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来の静電吸引方式のインクジェットプリンタとして、特許文献1に記載のものが挙げられる。かかるインクジェットプリンタは、その先端部からインクの吐出を行う複数の凸状インクガイドと、各インクガイドの先端に対向して配設されると共に接地された対向電極と、各インクガイドごとにインクに吐出電圧を印加する吐出電極とを備えている。そして、凸状インクガイドは、インクを案内するスリット幅が異なる二種類のものを用意し、これらのものを使い分けることで、二種類の大きさの液滴を吐出可能とすることを特徴とする。

そして、この従来のインクジェットプリンタは、吐出電極にパルス電圧を印加することでインク液滴を吐出し、吐出電極と対向電極間で形成された電界によりインク液滴を対向電極側に導いている。

【0003】

ところで、インクを帯電させて電界の静電吸引力を利用して吐出させる上述のようなインクジェットプリンタにあっては、絶縁体である合成シリカを受像層とする基材にインク吐出を行う場合、先に吐出されて基材に付着したインク液滴が運んできた電荷が逃げないため、次のインク液滴が、付着した先の液滴との間で斥力を生じ、その周辺へ散らされるため、液滴が所定の位置に到達せず、解像度を低下させたり、飛来で周囲が汚れると云うスパッタリング現象が起こることが問題となっていた。

【0004】

そこで、インク受理層または支持体に第4級アンモニウム縁型導電剤を含有し、20℃、30%RH時のインク受理層の表面抵抗を $9 \times 10^{11} \Omega$ 以下とする基材を使用することにより、インク液滴が運んできた電荷を基材の表面抵抗を下げることで逐一逃がし、次々に到達するインク液滴が電界により散らされることを抑制するという先行技術が開示されている（例えば、特許文献2参照）。

【0005】

また、樹脂シート又は樹脂被覆シートからなる支持体の上面、下面、側面に、上面導電部、下面導電部、側面導電部を設け、上面導電層上の画像受理層を設け、各導電層の表面固有抵抗を $1 \times 10^{10} [\Omega/\text{cm}^2]$ 以下で、導電層の厚みは $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ とすることにより、インク液滴が運んできた電荷を支持体の導電層から逐一逃がし、次々に到達するインク液滴が電界により散らされることを抑制するという先行技術が開示されている（例えば、特許文献3参照）。

【特許文献1】 特開平11-277747号公報（第2図及び第3図）

【特許文献2】 特開昭58-177390号公報

【特許文献3】 特開2000-242024号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記特許文献1に記載のインクジェットプリンタには以下の問題あった。

(1) 微小液滴形成の安定性

ノズル径が大きいと、ノズルから吐出される液滴の形状が安定しない。

(2) 高印加電圧

微小液滴の吐出のためには、ノズルの吐出口の微細化を図ることが重要因子となってく

るが、従来の静電吸引方式の原理では、ノズル径が大きいことにより、ノズル先端部の電界強度が弱く、液滴を吐出するのに必要な電界強度を得るために、高い吐出電圧（例えば 2000[V] に近い非常に高い電圧）を印加する必要があった。従って、高い電圧を印加するために、電圧の駆動制御が高価になり、さらに、安全性の面からも問題があった。

### （３）吐出応答性

上記の特許文献 1 に開示されたインクジェットプリンタでは、上記（２）と同様の理由により高い吐出電圧の印加により吐出を行うため、メニスカス部の中心に電荷が移動するための電荷の移動時間が吐出応答性に影響し、印字速度の向上において問題となっていた。

### 【0007】

### （４）着弾位置精度の低下

また、上記特許文献 2 記載の基材又は特許文献 3 に記載の支持体は、液滴が付着する表面の抵抗値の低減が図られているが、特に電界の影響を受けやすい従来よりも微小な液滴については、その効果は不十分であり、先に到達した液滴の影響を受けて次の液滴はその周辺へ散らされるため、その着弾位置精度の低下を生じるという問題があった。

また、吐出時における周囲の環境の変化によって基材インク受理層又は支持体の導電層の含水率が変化し、その結果支持体の電導度が変化してしまうために、周囲環境の状態変化によっても一定の着弾位置精度を維持できないという問題もあった。

この着弾位置精度の悪さは、印字画質を低下させるのみならず、例えばインクジェット技術により導電性インクを用いて回路の配線パターンを描画する際などには特に大きな問題となる。すなわち、位置精度の悪さは所望の太さの配線が描画出来ないばかりか、断線やショートを生ずることさえあり得る。

### （５）着弾ドット径の不安定性

また、或いは、先に到達した液滴の影響を受けて次の液滴の吐出量の変動し、不安定になるため、形成されるドット径の大きさも不安定となるという問題もあった。

### 【0008】

そこで、微小液滴を吐出可能な液体吐出装置を提供することを第一の目的とする。また同時に、安定した液滴を吐出することが可能な液体吐出装置を提供することを第二の目的とする。さらに、印加電圧を低減することが可能な液体吐出装置を提供することを第三の目的とする。

さらに、微小液滴を吐出可能で且つ着弾精度の高い液体吐出装置を提供することを第四の目的とする。また、微小液滴を吐出可能で且つ吐出液滴及び着弾ドットの径の大きさも安定した液体吐出装置を提供することを第五の目的とする。

### 【課題を解決するための手段】

### 【0009】

請求項 1 記載の発明は、帯電した溶液の液滴を基材に吐出する液体吐出装置であって、先端部から液滴を吐出する先端部の内部直径が  $25[\mu\text{m}]$  以下のノズルを有する液体吐出ヘッドと、ノズル内に溶液を供給する溶液供給手段と、ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段と、液滴の吐出を受ける絶縁性素材からなる基材とを備え、液体吐出ヘッドの吐出を行う雰囲気、露点温度  $9^{\circ}\text{C}$  以上であって水の飽和温度未満に維持する吐出雰囲気調節手段を備える、という構成を採っている。

### 【0010】

請求項 8 記載の発明は、帯電した溶液の液滴を基材に吐出する液体付着方法であって、先端部から液滴を吐出する先端部の内部直径が  $25[\mu\text{m}]$  以下のノズルを有する液体吐出ヘッドと、ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段とを備える液体吐出装置により液滴を吐出すると共に、液体吐出ヘッドの吐出を行う雰囲気、露点温度  $9^{\circ}\text{C}$  以上であって水の飽和温度未満に維持する、という構成を採っている。

### 【0011】

本発明において、「基材」とは吐出された溶液の液滴の着弾を受ける対象物をいう。従って、例えば、上記構成をインクジェットプリンタに適応した場合には、用紙やシート

等の記録媒体が基材に相当し、導電性ペーストを用いて回路の形成を行う場合には回路が形成されるべきベースとなる基板が基材に相当することとなる。

#### 【0012】

また、特許請求の範囲及び明細書の記載において、ノズル径という場合には、液滴を吐出する先端部におけるノズルの内部直径（ノズルの先端部の内部直径）を示すものとする。なお、ノズル内の液体吐出穴の断面形状は円形に限定されるものではない。例えば、液体吐出穴の断面形状が多角形、星形その他の形状である場合にはその断面形状の外接円が $25[\mu\text{m}]$ 以下となることを示すものとする。以下、ノズル径或いはノズルの先端部の内部直径という場合において、他の数値限定を行っている場合にも同様とする。また、ノズル半径という場合には、このノズル径（ノズルの先端部の内部直径）の $1/2$ の長さを示すものとする。

#### 【0013】

上記各構成にあっては、ノズルの先端部に基材の液滴の受け面が対向するように、ノズル又は基材が配置される。これら相互の位置関係を実現するための配置作業は、ノズルの移動又は基材の移動のいずれにより行っても良い。

そして、溶液供給手段により液体吐出ヘッド内に溶液が供給される。ノズル内の溶液は吐出を行うために帯電した状態にあることが要求される。なお、溶液の帯電に必要な電圧印加を行う帯電専用の電極を設けても良い。

そして、ノズル内において溶液が帯電することにより電界が集中し、溶液はノズル先端部側への静電力を受け、ノズル先端部において溶液が盛り上がった状態（凸状メニスカス）が形成される。そして、溶液の静電力が凸状メニスカスにおける表面張力を上回ることにより、凸状メニスカスの突出先端部から溶液の液滴が基材の受け面に対して飛翔し、基材の受け面上には溶液のドットが形成される。

#### 【0014】

上記各構成にあっては、ノズルを従来にない超微細径とすることでノズル先端部に電界を集中させて電界強度を高めることに特徴がある。ノズルの小径化に関しては後の記載により詳述する。かかる超微細径のノズル先端部に対向させて基材を配置した場合、基材の受け面を規準としてノズル先端部の面対称となる位置に逆極性の鏡像電荷が誘導され、基材の受け面を規準として基材の誘電率により定まる対称位置に逆極性の映像電荷が誘導される。そして、ノズル先端部に誘起される電荷と鏡像電荷又は映像電荷間での静電力により液滴の飛翔が行われる。

#### 【0015】

一方、基材表面の電界は、ノズル先端に集中する電界強度に対し影響を与える。基材ーノズル間の電界強度が、変動することは、ノズル先端部の溶液の液面における表面張力に打ち勝つ静電力の変化となり、吐出量や、臨界電圧の変動となる。そして、基材を絶縁体とする場合、絶対湿度により臨界電圧が変化する。なお、絶対湿度とは、水蒸気以外の気体（乾き空気） $1[\text{kg}]$ に対して含まれる水蒸気の質量を比で表したもので混合比ともいう。

従って、この絶対湿度を $0.007[\text{kg/kg}]$ 以上（好ましくは $0.01[\text{kg/kg}]$ 以上）即ち、大気圧下で露点温度を $9^{\circ}\text{C}$ 以上（好ましくは $14^{\circ}\text{C}$ 以上）とすることで、基材表面からの電荷の漏洩がすすみ、基材表面の電界の影響が抑制される。

なお、露点温度とは、気体中の水分が飽和状態に達して結露する温度のことをいう。

#### 【0016】

請求項2記載の発明は、帯電した溶液の液滴を基材に吐出する液体吐出装置であって、先端部から液滴を吐出する先端部の内部直径が $25[\mu\text{m}]$ 以下のノズルを有する液体吐出ヘッドと、ノズル内に溶液を供給する溶液供給手段と、ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段と、液滴の吐出を受ける基材とを備え、基材の表面の少なくとも液滴の吐出を受ける範囲について、表面抵抗を $10^9[\Omega/\text{cm}^2]$ 以下とした、という構成を採っている。

#### 【0017】

請求項 8 記載の発明は、帯電した溶液の液滴を基材に吐出する液体付着方法であって、先端部から液滴を吐出する先端部の内部直径が $25[\mu\text{m}]$ 以下のノズルを有する液体吐出ヘッドと、ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段とを備える液体吐出装置により液滴を吐出すると共に、液体吐出ヘッドの吐出を行う雰囲気、露点温度 $9^\circ\text{C}$ 以上であって水の飽和温度未満に維持する、という構成を採っている。

【0018】

上記各構成において、液滴の吐出が行われる動作については請求項 1 又は 8 記載の発明と同様に行われる。

そして、基材の表面抵抗を $10^9[\Omega/\text{cm}^2]$ 以下とすることで、基材表面からの電荷の漏洩がすすみ、基材表面の電界の影響が抑制される。

【0019】

請求項 3 記載の発明は、帯電した溶液の液滴を基材に吐出する液体吐出装置であって、先端部から液滴を吐出する先端部の内部直径が $25[\mu\text{m}]$ 以下のノズルを有する液体吐出ヘッドと、ノズル内に溶液を供給する溶液供給手段と、ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段と、液滴の吐出を受ける基材とを備え、基材を絶縁性材料から形成すると共に、基材の表面の少なくとも液滴の吐出を受ける範囲に表面抵抗を $10^9[\Omega/\text{cm}^2]$ 以下とする表面処理層を設けた、という構成を採っている。

【0020】

請求項 9 記載の発明は、帯電した溶液の液滴を基材に吐出する液体付着方法であって、先端部から液滴を吐出する先端部の内部直径が $25[\mu\text{m}]$ 以下のノズルを有する液体吐出ヘッドと、ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段とを備える液体吐出装置により液滴を吐出すると共に、基材の表面の少なくとも液滴の吐出を受ける範囲について、表面抵抗 $10^9[\Omega/\text{cm}^2]$ 以下とした、という構成を採っている。

【0021】

上記各構成において、液滴の吐出が行われる動作については請求項 1 又は 8 記載の発明と同様に行われる。

そして、基材に表面抵抗を $10^9[\Omega/\text{cm}^2]$ 以下とする表面処理層を設けることで、基材表面からの電荷の漏洩がすすみ、基材表面の電界の影響が抑制される。

【0022】

請求項 4 記載の発明は、帯電した溶液の液滴を基材に吐出する液体吐出装置であって、先端部から液滴を吐出する先端部の内部直径が $25[\mu\text{m}]$ 以下のノズルを有する液体吐出ヘッドと、ノズル内に溶液を供給する溶液供給手段と、ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段と、液滴の吐出を受ける基材とを備え、基材を絶縁性材料から形成すると共に、基材の表面の少なくとも液滴の吐出を受ける範囲について、界面活性剤の塗布を行うことにより表面処理層を設けた、という構成を採っている。

【0023】

請求項 10 記載の発明は、帯電した溶液の液滴を基材に吐出する液体付着方法であって、先端部から液滴を吐出する先端部の内部直径が $25[\mu\text{m}]$ 以下のノズルを有する液体吐出ヘッドと、ノズル内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段とを備える液体吐出装置により液滴を吐出すると共に、基材を絶縁性材料から形成すると共に、基材の表面の少なくとも液滴の吐出を受ける範囲に表面抵抗を $10^9[\Omega/\text{cm}^2]$ 以下とする表面処理層を設けた、という構成を採っている。

【0024】

上記各構成において、液滴の吐出が行われる動作については請求項 1 又は 8 記載の発明と同様に行われる。

そして、基材に界面活性剤の塗布により表面処理層を形成することで、表面抵抗が低減され、基材表面からの電荷の漏洩がすすみ、基材表面の電界の影響が抑制される。

【0025】

請求項 12 記載の発明は、帯電した溶液の液滴を基材に吐出する液体吐出方法であって、絶縁性素材からなる基材の表面の少なくとも液滴の吐出を受ける範囲について界面活性



剤の塗布を行い表面処理層を形成する工程と、先端部の内部直径が $25[\mu\text{m}]$ 以下のノズル内の溶液に吐出電圧を印加すると共にノズルの先端部から基材の表面処理層に液滴を吐出する工程と、吐出された液滴が乾燥、固化した後に当該液滴が付着した部分を除く表面処理層を除去する工程とを備える、という構成を採っている。

#### 【0026】

上記構成にあつては、請求項4記載の発明と同様に、基材の表面抵抗が低減され、基材表面からの電荷の漏洩がすすみ、基材表面の電界の影響が抑制されると共に、液滴が着弾した部分を除いて基材から界面活性剤が除去され、当該界面活性剤の表面抵抗低下による漏電等は発生しなくなる

特に、上記構成からなる液体の吐出方法を回路基板の配線パターン形成方法に適用することで、所望の配線パターンに従って液滴たる金属ペーストを着弾させると共に、配線パターン形成後には界面活性剤が除去され、当該界面活性剤の表面抵抗低減による短絡が回避される。

#### 【0027】

なお、各上記構成において、ノズル径を $20[\mu\text{m}]$ 未満とすることにより、電界強度分布が狭くなる。このことにより、電界を集中させることができる。その結果、形成される液滴を微小で且つ形状の安定化したものとすることができる。また、液滴は、ノズルから吐出された直後、電界と電荷の間に働く静電力により加速されるが、ノズルから離れると電界は急激に低下するので、その後は、空気抵抗により減速する。しかしながら、微小液滴でかつ電界が集中した液滴は、対向電極に近づくにつれ、鏡像力により加速される。この空気抵抗による減速と鏡像力による加速とのバランスをとることにより、微小液滴を安定に飛翔させ、着弾精度を向上させることが可能となる。

#### 【0028】

また、ノズルの内部直径は、 $10[\mu\text{m}]$ 以下であることが好ましい。

この構成により、さらに電界を集中させることが可能となり、さらなる液滴の微小化と、飛翔時に対向電極の距離の変動が電界強度分布に影響することを低減させることができるので、対向電極の位置精度や基材の特性や厚さの液滴形状への影響や着弾精度への影響を低減することができる。

#### 【0029】

また、ノズルの内部直径が $8[\mu\text{m}]$ 以下であることが好ましい。ノズル径を $8[\mu\text{m}]$ 以下とすることにより、さらに電界を集中させることが可能となり、さらなる液滴の微小化と、飛翔時に対向電極の距離の変動が電界強度分布に影響することを低減させることができるので、対向電極の位置精度や基材の特性や厚さの液滴形状への影響や着弾精度への影響を低減することができる。

さらに、電界集中の度合いが高まることにより、多ノズル化時のノズルの高密度化で課題となる電界クロストークの影響が軽減し、一層の高密度化が可能となる。

さらに、ノズルの内部直径が $4[\mu\text{m}]$ 以下とすることにより、顕著な電界の集中を図ることができ、最大電界強度を高くすることができ、形状の安定な液滴の超微小化と、液滴の初期吐出速度を大きくすることができる。これにより、飛翔安定性が向上することにより、着弾精度をさらに向上させ、吐出応答性を向上することができる。

さらに、電界集中の度合いが高まることにより、多ノズル化時のノズルの高密度化で課題となる電界クロストークの影響が受けにくくなり、より一層の高密度化が可能となる。

また、上記構成において、ノズルの内部直径は $0.2[\mu\text{m}]$ より大きい方が望ましい。ノズルの内径を $0.2[\mu\text{m}]$ より大きくすることで、液滴の帯電効率を向上させることができるので、液滴の吐出安定性を向上させることができる。

#### 【0030】

さらに、上記各請求項の構成において、

(1) ノズルを電気絶縁材で形成し、ノズル内に吐出電圧印加用の電極を挿入あるいは当該電極として機能するメッキ形成を行うことが好ましい。

(2) 上記各請求項の構成又は上記(1)の構成において、ノズルを電気絶縁材で形成し

、ノズル内に電極を挿入或いは電極としてのメッキを形成すると共にノズルの外側にも吐出用の電極を設けることが好ましい。

ノズルの外側の吐出用電極は、例えば、ノズルの先端側端面或いは、ノズルの先端部側の側面の全周若しくは一部に設けられる。

(3) 上記各請求項の構成、上記(1)又は(2)の構成において、ノズルに印加する電圧  $V$  を

【数1】

$$h \sqrt{\frac{\gamma\pi}{\epsilon_0 d}} > V > \sqrt{\frac{\gamma k d}{2\epsilon_0}} \quad (1)$$

で表される領域において駆動することが好ましい。

ただし、 $\gamma$ ：溶液の表面張力 (N/m)、 $\epsilon_0$ ：真空の誘電率 (F/m)、 $d$ ：ノズル直径 (m)、 $h$ ：ノズル-基材間距離 (m)、 $k$ ：ノズル形状に依存する比例定数 ( $1.5 < k < 8.5$ ) とする。

(4) 上記各請求項の構成、上記(1)、(2)又は(3)の構成において、印加する任意波形電圧が1000V以下であることが好ましい。

吐出電圧の上限値をこのように設定することにより、吐出制御を容易とすると共に装置の耐久性の向上及び安全対策の実行により確実性の向上を容易に図ることが可能となる。

(5) 上記各請求項の構成、上記(1)、(2)、(3)又は(4)の構成において、印加する吐出電圧が500V以下であることが好ましい。

吐出電圧の上限値をこのように設定することにより、吐出制御をより容易とすると共に装置の耐久性のさらなる向上及び安全対策の実行により確実性のさらなる向上を容易に図ることが可能となる。

(6) 上記各請求項の構成、上記(1)～(5)いずれかの構成において、ノズルと基板との距離が500[ $\mu$ m]以下とすることが、ノズル径を微細にした場合でも高い着弾精度を得ることができるので好ましい。

(7) 上記各請求項の構成、上記(1)～(6)いずれかの構成において、ノズル内の溶液に圧力を印加するように構成することが好ましい。

(8) 上記各請求項の構成、上記(1)～(7)いずれかの構成において、単一パルスによって吐出する場合、

【数2】

$$\tau = \frac{\epsilon}{\sigma} \quad (2)$$

により決まる時定数  $\tau$  以上のパルス幅  $\Delta t$  を印加する構成としても良い。ただし、 $\epsilon$ ：溶液の誘電率 (F/m)、 $\sigma$ ：溶液の導電率 (S/m) とする。

【発明の効果】

【0031】

本発明は、ノズルを従来にない超微細径である25[ $\mu$ m]以下とすることで、ノズル先端部に電界を集中させて電界強度を高めると共にその際に誘導される基材側の鏡像電荷或いは映像電荷までの間に生じる電界の静電力により液滴の飛翔を行っている。このため、ノズルの微細化によりノズル径が大きい場合のように、吐出される液滴の形状が不安定とならず、安定させることができる。

また、電界を集中させて電界強度を高められるため、高い吐出電圧を液滴に印加することなく液滴を吐出するのに必要な電界強度を得ることができ、吐出電圧の低減を図ると共にその駆動制御が簡易且つ安価な構成で実現させることが可能となる。

また、吐出電圧の低減化により、ノズルの先端部に形成されるメニスカス部の中心に電

荷が移動するための電荷の移動時間が短縮化され、吐出応答性の向上を図ることが可能となる。

#### 【0032】

吐出雰囲気調節手段により液体吐出ヘッドの吐出を行う雰囲気を、露点温度9度(℃)以上であって水の飽和温度未満以下に維持する場合、絶対湿度が0.007[kg/kg]以上となり、基材を絶縁体とする場合であっても、基材表面からの電荷の漏洩を効果的に行うことができ、基材表面の電界の影響が抑制されて、液滴の着弾位置精度が向上すると共に、吐出液滴及び着弾ドットの径の大きさの変動も抑制されて安定化を図ることができる。

また、飽和温度未満とすることにより、吐出ヘッドや基材の結露を回避することができる。

#### 【0033】

また、基材の表面の少なくとも液滴の吐出を受ける範囲について、表面抵抗を $10^9$  [ $\Omega/\text{cm}^2$ ]以下とした場合、基材の表面の少なくとも液滴の吐出を受ける範囲に表面抵抗を $10^9$  [ $\Omega/\text{cm}^2$ ]以下とする表面処理層を設けた場合及び基材の表面の少なくとも液滴の吐出を受ける範囲について、界面活性剤の塗布を行うことにより表面処理層を設けた場合にあっては、基材表面からの電荷の漏洩を効果的に行うことができ、基材表面の電界の影響が抑制されて、液滴の着弾位置精度が向上すると共に、吐出液滴及び着弾ドットの径の大きさの変動も抑制されて安定化を図ることができる。

#### 【0034】

また、基材の表面に予め界面活性剤を塗布してから液滴の着弾を受け、その後、界面活性剤を除去する液体吐出方法にあっては、基材の表面抵抗が低減され、基材表面からの電荷の漏洩がすすみ、基材表面の電界の影響が抑制されると共に、液滴が着弾した部分を除いて基材から界面活性剤が除去され、当該界面活性剤の表面抵抗低下による漏電等の発生を防止することが可能となる。また、基材に対するその後の処理やその後の使用に界面活性剤が付着していると不都合が生じるような場合にも、当該不都合を解消することが可能となる。

特に、上記構成からなる液体の吐出方法を回路基板の配線パターン形成方法に適用することで、所望の配線パターンに従って液滴たる金属ペーストを着弾させると共に、配線パターン形成後には界面活性剤が除去され、配線パターン以外は高い絶縁性を示し、ショート等を生じることのない微細で緻密な配線パターンを形成することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0035】

以下の各実施形態で説明する液体吐出装置のノズル径(内部直径)は、25 [ $\mu\text{m}$ ]以下であることが好ましく、さらに好ましくは20 [ $\mu\text{m}$ ]未満、さらに好ましくは10 [ $\mu\text{m}$ ]以下、さらに好ましくは8 [ $\mu\text{m}$ ]以下、さらに好ましくは4 [ $\mu\text{m}$ ]以下とすることが好ましい。また、ノズル径は、0.2 [ $\mu\text{m}$ ]より大きいことが好ましい。以下、ノズル径と電界強度との関係について、図1～図6を参照しながら以下に説明する。図1～図6に対応して、ノズル径を $\phi 0.2, 0.4, 1, 8, 20$  [ $\mu\text{m}$ ]及び参考として従来にて使用されているノズル径 $\phi 50$  [ $\mu\text{m}$ ]の場合の電界強度分布を示す。

ここで、各図において、ノズル中心位置とは、ノズルの液体吐出孔の液体吐出面の中心位置を示す。また、各々の図の(a)は、ノズルと対向電極との距離が2000 [ $\mu\text{m}$ ]に設定されたときの電界強度分布を示し、(b)は、ノズルと対向電極との距離が100 [ $\mu\text{m}$ ]に設定されたときの電界強度分布を示す。なお、印加電圧は、各条件とも200[V]と一定にした。図中の分布線は、電荷強度が $1 \times 10^6$  [V/m]から $1 \times 10^7$  [V/m]までの範囲を示している。

図7に、各条件下での最大電界強度を示す図表を示す。

図1～図6から、ノズル径が $\phi 20$  [ $\mu\text{m}$ ] (図5)以上だと電界強度分布は広い面積に広がっていることが分かった。また、図7の図表から、ノズルと対向電極の距離が電界強度に影響していることも分かった。

これらのことから、ノズル径が $\phi 8$  [ $\mu\text{m}$ ] (図4)以下であると電界強度は集中すると共に、対向電極の距離の変動が電界強度分布にほとんど影響することがなくなる。従って、

ノズル径が  $\phi 8[\mu\text{m}]$  以下であれば、対向電極の位置精度及び基材の材料特性のバラ付きや厚さのバラツキの影響を受けずに安定した吐出が可能となる。

次に、上記ノズルのノズル径とノズルの先端位置に液面があるとした時の最大電界強度と強電界領域の関係を図 8 に示す。

図 8 に示すグラフから、ノズル径が  $\phi 4[\mu\text{m}]$  以下になると、電界集中が極端に大きくなり最大電界強度を高くすることができるのが分かった。これによって、溶液の初期吐出速度を大きくすることができるので、液滴の飛翔安定性が増すと共に、ノズル先端部での電荷の移動速度が増すために吐出応答性が向上する。

続いて、吐出した液滴における帯電可能な最大電荷量について、以下に説明する。液滴に帯電可能な電荷量は、液滴のレイリー分裂（レイリー限界）を考慮した以下の（3）式で示される。

【数 3】

$$q = 8 \times \pi \times (\epsilon_0 \times \gamma \times \frac{d_0^3}{8})^2 \quad (3)$$

ここで、 $q$  はレイリー限界を与える電荷量 (C)、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率 (F/m)、 $\gamma$  は溶液の表面張力 (N/m)、 $d_0$  は液滴の直径 (m) である。

上記（3）式で求められる電荷量  $q$  がレイリー限界値に近いほど、同じ電界強度でも静電力が強く、吐出の安定性が向上するが、レイリー限界値に近すぎると、逆にノズルの液体吐出孔で溶液の霧散が発生してしまい、吐出安定性に欠けてしまう。

ここで、ノズルのノズル径とノズル先端部で吐出する液滴が飛翔を開始する吐出開始電圧、該初期吐出液滴のレイリー限界での電圧値及び吐出開始電圧とレイリー限界電圧値の比との関係を示すグラフを図 9 に示す。

図 9 に示すグラフから、ノズル径が  $\phi 0.2[\mu\text{m}]$  から  $\phi 4[\mu\text{m}]$  の範囲において、吐出開始電圧とレイリー限界電圧値の比が 0.6 を超え、液滴の退園効率が良い結果となっており、該範囲において安定した吐出が行えることが分かった。

例えば、図 10 に示すノズル径とノズル先端部の強電界 ( $1 \times 10^6 [\text{V/m}]$  以上) の領域の関係で表されるグラフでは、ノズル径が  $\phi 0.2[\mu\text{m}]$  以下になると電界集中の領域が極端に狭くなることが示されている。このことから、吐出する液滴は、加速するためのエネルギーを十分に受けることができず飛翔安定性が低下することを示す。よって、ノズル径は  $\phi 0.2[\mu\text{m}]$  より大きく設定することが好ましい。

【0036】

[実施形態]

(液体吐出装置の全体構成)

以下、本発明の実施形態である液体吐出装置 10 について図 11 乃至図 14 に基づいて説明する。図 11 は液体吐出装置 10 の概略構成を示すブロック図である。

この液体吐出装置 10 は、基材 K と、帯電した溶液の液滴を基材 K に吐出する液体吐出機構 50 と、液体吐出機構 50 及び吐出液滴が着弾される基材 S とを収容する恒温槽 41 と、恒温槽 41 内の雰囲気に対する温湿度の調節を行う吐出雰囲気調節手段としての空調機 70 と、恒温槽 41 と空調機 70 との間で循環する空気の塵芥を除去するエアフィルタ 42 と、恒温槽 41 内部と外部との圧力差を検出する差圧計 43 と、恒温槽 41 と空調機 70 との間の空気の循環流量を調節する流量調節弁 44 と、恒温槽 41 と空調機 70 との間で循環する空気の排気量の流量を調節する排気流量調節弁 45 と、恒温槽 41 内の露点を検出する露点計 46 と、流量調節弁 44、排気流量調節弁 45、空調機 70 の動作制御を行う制御装置 60 とを備えている。

以下各部について詳細に説明する。

【0037】

(溶液)

上記液体吐出装置 10 による吐出を行う溶液の例としては、無機液体としては、水、C

OC1<sub>2</sub>、HBr、HNO<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、SOCl<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、FSO<sub>3</sub>Hなどが挙げられる。有機液体としては、メタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、tert-ブタノール、4-メチル-2-ペンタノール、ベンジルアルコール、α-テルピネオール、エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどのアルコール類；フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、などのフェノール類；ジオキサン、フルフラール、エチレングリコールジメチルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、エピクロロヒドリンなどのエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-4-ペンタノン、アセトフェノンなどのケトン類；ギ酸、酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸などの脂肪酸類；ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸-3-メトキシブチル、酢酸-n-ペンチル、プロピオン酸エチル、乳酸エチル、安息香酸メチル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、セロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート、アセト酢酸エチル、シアノ酢酸メチル、シアノ酢酸エチルなどのエステル類；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、エチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、o-トルイジン、p-トルイジン、ピペリジン、ピリジン、α-ピコリン、2, 6-ルチジン、キノリン、プロピレンジアミン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N, N, N', N'-テトラメチル尿素、N-メチルピロリドンなどの含窒素化合物類；ジメチルスルホキシド、スルホランなどの含硫黄化合物類；ベンゼン、p-シメン、ナフタレン、シクロヘキシルベンゼン、シクロヘキセンなどの炭化水素類；1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 1, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン、1, 2-ジクロロエチレン(cis-)、テトラクロロエチレン、2-クロロプロタン、1-クロロ-2-メチルプロパン、2-クロロ-2-メチルプロパン、プロモメタン、トリプロモメタン、1-プロモプロパンなどのハロゲン化炭化水素類、などが挙げられる。また、上記各液体を二種以上混合して溶液として用いても良い。

#### 【0038】

さらに、高電気伝導率の物質（銀粉等）が多く含まれるような導電性ペーストを溶液として使用し、吐出を行う場合には、上述した液体に溶解又は分散させる目的物質としては、ノズルで目詰まりを発生するような粗大粒子を除けば、特に制限されない。PDP、CRT、FEDなどの蛍光体としては、従来より知られているものを特に制限なく用いることができる。例えば、赤色蛍光体として、(Y, Gd)BO<sub>3</sub>:Eu、YO<sub>3</sub>:Euなど、緑色蛍光体として、Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn、BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Mn、(Ba, Sr, Mg)O・α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mnなど、青色蛍光体として、BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>:Eu、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Euなどが挙げられる。上記の目的物質を記録媒体上に強固に接着させるために、各種バインダーを添加するのが好ましい。用いられるバインダーとしては、例えば、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、酢酸セルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロースおよびその誘導体；アルキッド樹脂；ポリメタクリル酸、ポリメチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート・メタクリル酸共重合体、ラウリルメタクリレート・2-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体などの(メタ)アクリル樹脂およびその金属塩；ポリN-イソプロピルアクリルアミド、ポリN, N-ジメチルアクリルアミドなどのポリ(メタ)アクリルアミド樹脂；ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体、スチレン・マレイン酸共重合体、スチレン・イソプレン共重合体などのスチレン系樹脂；スチレン・n-ブチルメタクリレート共重合体などのスチレン・アクリル樹脂；飽和、不飽和の各種ポリエステル樹脂；ポリプロピレ

ン等のポリオレフィン系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のハロゲン化ポリマー；ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂；ポリカーボネート樹脂；エポキシ系樹脂；ポリウレタン系樹脂；ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール等のポリアセタール樹脂；エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合樹脂などのポリエチレン系樹脂；ベンゾグアニミン等のアミド樹脂；尿素樹脂；メラミン樹脂；ポリビニルアルコール樹脂及びそのアニオンカチオン変性；ポリビニルピロリドンおよびその共重合体；ポリエチレンオキサイド、カルボキシ化ポリエチレンオキサイド等のアルキレンオキシド単独重合体、共重合体及び架橋体；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール；ポリエーテルポリオール；SBR、NBRラテックス；デキストリン；アルギン酸ナトリウム；ゼラチン及びその誘導体、カゼイン、トロロアオイ、トラガントガム、プルラン、アラビアゴム、ローカストビーンガム、グアガム、ペクチン、カラギニン、にかわ、アルブミン、各種澱粉類、コーンスターチ、こんにゃく、ふのり、寒天、大豆蛋白等の天然或いは半合成樹脂；テルペン樹脂；ケトン樹脂；ロジン及びロジンエステル；ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレンイミン、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸などを用いることができる。これらの樹脂は、ホモポリマーとしてだけでなく、相溶する範囲でブレンドして用いても良い。

#### 【0039】

液体吐出装置10をパターンニング方法として使用する場合には、代表的なものとしてはディスプレイ用途に使用することができる。具体的には、プラズマディスプレイの蛍光体の形成、プラズマディスプレイのリブの形成、プラズマディスプレイの電極の形成、CRTの蛍光体の形成、FED（フィールドエミッション型ディスプレイ）の蛍光体の形成、FEDのリブの形成、液晶ディスプレイ用カラーフィルター（RGB着色層、ブラックマトリクス層）、液晶ディスプレイ用スペーサー（ブラックマトリクスに対応したパターン、ドットパターン等）などが挙げることができる。ここでいうリブとは一般的に障壁を意味し、プラズマディスプレイを例に取ると各色のプラズマ領域を分離するために用いられる。その他の用途としては、マイクロレンズ、半導体用途として磁性体、強誘電体、導電性ペースト（配線、アンテナ）などのパターンニング塗布、グラフィック用途としては、通常印刷、特殊媒体（フィルム、布、鋼板など）への印刷、曲面印刷、各種印刷版の刷版、加工用途としては粘着材、封止材などの本発明を用いた塗布、バイオ、医療用途としては医薬品（微量の成分を複数混合するような）、遺伝子診断用試料等の塗布等に応用することができる。

#### 【0040】

##### （基材）

基材Kは、（1）その表面抵抗が $10^9 [\Omega/\text{cm}^2]$ 以下となる素材から形成されたもの、（2）絶縁材料を母材として、液滴の吐出が行われるその表面部の表面抵抗が $10^9 [\Omega/\text{cm}^2]$ 以下となる素材からなる表面処理層が形成されたもの、（3）絶縁材料から形成されると共に液滴の吐出が行われるその表面部に界面活性剤が塗布されて表面処理層が形成されたもののいずれかが使用される。

いずれの場合も、基材Kの表面部に帯電した液滴が付着した場合に、その表面部の抵抗値の低さから、当該液滴について基材表面からの電荷の漏洩がすすみ、基材表面の電界への影響が抑制されるからである。

#### 【0041】

上記（2）の基材Kにおける絶縁体表面への表面処理層の形成方法としては以下の方法がある。

化学メッキ、真空蒸着、スパッタリングなどで表面に金属膜を形成する。

また一方、導電性高分子の溶液、金属粉、金属繊維、カーボンブラック、炭素繊維、酸化スズ・酸化インジウムなどの金属酸化物、有機半導体などを混入した溶液、そして界面活性剤を溶解した溶液を絶縁体表面にコーティングする方法がある。コーティング方法としては、スプレー塗布、ディップビング、はけ塗り、布拭き、ロールコート、ワイヤーバ

一、押し出し塗布、スピンコート等がある。いずれでも良い。

#### 【0042】

上記(3)の基材Kにおける界面活性剤の塗布を行う絶縁体表面への表面処理層の形成方法として、低分子量の界面活性剤を用いても良い。低分子量の界面活性剤は、洗浄、布拭き等で界面活性剤が基材より容易に除去することができ、或いは、耐熱性が低いために加熱することで分解除去が可能であることから、基材表面に予め低分子量の界面活性剤を塗布し、液滴の吐出が完了後に、不要となった表面処理層を取り除く場合に、好適である。このことにより、液体吐出装置20を後述する基材表面の絶縁性を維持した回路の形成も可能となる。

なお、この低分子量の界面活性剤は、湿度依存性が高いために、恒温槽41内を空調機70により必要な絶対湿度の環境にした雰囲気調節し、描画前に、予め、界面活性剤をコーティングした基材Kを少なくとも1時間以上は静置しておくことが望ましい。

低分子量の界面活性剤としては、非イオン系として、グリセリン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン、アルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキル、フェニルエーテル、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)、アルキルアミン(アルキルジエタノールアミン)、N-2-ヒドロキシエチル-N-2-ヒドロキシアルキルアミン(ヒドロキシアルキルモノエタノールアミン)、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン、アルキルアミン脂肪酸エステル、アルキルジエタノールアמיד、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルホスフェート、テトラアルキルアンモニウム塩、トリアルキルベンジル、アンモニウム塩、アルキルベグイン、アルキルイミダゾリウムベグイン等が挙げられる。

#### 【0043】

また、高分子界面活性剤としては、ポリエーテルエステルアミド(PEEA)、ポリエーテルアミドイミド(PEAI)、ポリエチレンオキシド-エピクロロヒドリン(PEO-ECH)共重合体を挙げることができ、アニオン界面活性剤としてアルキル燐酸塩系(例えば、花王(株)のエレクトロストリッパーA、第一工業製薬(株)のエレノンNo19等(いずれも商標))、両性界面活性剤としてベグイン系(例えば、第一工業製薬(株)のアモーゲンK、等(商標))、非イオン界面活性剤としてポリオキシエチレン脂肪酸エステル系(例えば、日本油脂(株)のニッサンノニオンL等(商標))、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系(例えば、花王(株)のエマルゲン106,120,147,420,220,905,910、日本油脂(株)のニッサンノニオンE等(いずれも商標))を挙げることができる。その他、非イオン界面活性剤としてポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル系、多価アルコール脂肪酸エステル系、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル系、ポリオキシエチレンアルキルアミン系等の界面活性剤も有用である。

#### 【0044】

表面抵抗が $10^9[\Omega/\text{cm}^2]$ 以下となる素材としては、金属、導電性高分子材料、金属繊維、カーボンブラック、炭素繊維、酸化スズ・酸化インジウムなどの金属酸化物、有機半導体等が使用される。

絶縁材料としては、シェラック、漆、フェノール樹脂、ユリア樹脂、ポリエステル、エポキシ、シリコン、ポリエチレン、ポリスチロール、軟質エンビ、硬質エンビ、酢酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、テフロン(登録商標)、生ゴム、軟質ゴム、エボナイト、ブチルゴム、ネオプレン、シリコンゴム、白雲母、漆、マイカナイト、マイカレックス、石綿板、磁器、ステアタイト、アルミナ磁器、酸化チタン磁器、ソーダガラス、硼珪酸ガラス、石英ガラス等が使用される。

#### 【0045】

(恒温槽)

恒温槽41は、図示しない基材Kの搬入口と搬出口とを備え、液体吐出機構50の液体吐出ヘッド26を内部に格納している。また、恒温槽41は、空調機70から温度及び湿度が調節された空気が供給される吸気管48と空調機70へ内部の空気を送る排気管49とが接続されており、これら以外では外気との流通が遮断された密閉構造となっている。

また、外気温の影響の少ない断熱構造となっている。

なお、排気管 49 の空調機 70 よりも上流側には、外気取込口 49a が設けられ、ここから取り込まれた外気は空調機 70 により空調されて恒温槽 41 に供給される。また、この排気管 49 の途中に送風機を設け、排気又は外気の取り込みを積極的行っても良い。また、吸気管 48 又は排気管 49 には流量計を設け、流量検出を行うと共に制御装置 60 に出力しても良い。

また、本実施形態では外気である空気を流通させているが外気を取り込まず、不活性ガスやその他の気体であっても良い。不活性ガスを使用する場合には、その供給手段を設けて、不活性ガスを循環させる構成としても良い。なお、不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノン、クリプトン等が挙げられる。

また、エアフィルタ 42 は、吸気管 48 の途中に設けられているが、さらに、外気取込口 49a にも設けても良い。

#### 【0046】

(差圧計、流量調節弁及び排気流量調節弁)

差圧計 43 は、恒温槽 41 の内部と外部との差圧を検出し、制御装置 60 に出力する。流量調節弁 44 及び排気流量調節弁 45 は、制御装置 60 からの制御信号によりその開度が制御される電磁弁である。制御装置 60 は、差圧計 43 の検出する差圧に基づいて、恒温槽 41 内部が外部圧力と等しいか外部圧力よりも若干高くなるように流量調節弁 44 及び排気流量調節弁 45 により空気の通過流量を調節する制御を行う。恒温槽 41 内に、目標値と異なる温度又は湿度の外気の流入を防止するために、内部圧力を外部よりも若干高めに設定することが望ましい。

#### 【0047】

(露点計)

露点計 46 は、恒温槽 41 内部の雰囲気気の露点温度を検出し、制御装置 60 に出力する。なお、露点温度は、恒温槽の内部温度及び湿度から算出することも可能であることから、露点計 46 に替えて温湿度計を設け、その出力から制御装置 60 により算出する構成としても良い。

なお、露点温度と絶対湿度（混合比）とは図 15、16 に示す関係にあることから、絶対湿度を求めてから露点温度を算出しても良い。

また同様に、露点温度と相対湿度とは図 17 に示す関係にあることから、相対湿度を求めてから露点温度を算出しても良い。相対湿度とは、ある気体中の水蒸気とその気体の飽和水蒸気量との比を百分率で表したものをいう。

#### 【0048】

(空調機)

空調機 70 は、恒温槽 41 への空気の循環を行うための送風機と、通過空気の加熱或いは冷却を行う熱交換機と、その下流側に設けられた加湿器及び除湿器とを備えている。そして、制御装置 60 の制御に従って、空調機 70 を通過する空気に対して加熱若しくは冷却又は加湿若しくは除湿を行う。

#### 【0049】

(制御装置)

制御装置 60 は、前述した恒温槽 41 の内部圧力制御に加えて、内部雰囲気気の露点温度制御を行う。即ち、露点計 46 の出力から露点温度と飽和温度とを算出し、露点温度が 9℃以上となるように且つ飽和温度未満となるように、PID (Proportion-Integration-Differential) 制御等の制御方法を用いて、空調機 70 の温度制御若しくは湿度制御又はこれらを組み合わせた制御を行う。

#### 【0050】

(液体吐出機構)

液体吐出機構 50 は、前述した恒温槽 41 内に配設され、その液体吐出ヘッド 56 は図示しないヘッド駆動手段により所定方向に搬送される。

図 12 は、ノズルに沿った液体吐出機構 50 の断面図である。



この液体吐出装置 50 は、帯電可能な溶液の液滴をその先端部から吐出する超微細径のノズル 51 と、ノズル 51 の先端部に対向する対向面を有すると共にその対向面で液滴の着弾を受ける基材 K を支持する対向電極 23 と、ノズル 51 内の流路 52 に溶液を供給する溶液供給手段 53 と、ノズル 51 内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段 35 とを備えている。なお、上記ノズル 51 と溶液供給手段 53 の一部の構成と吐出電圧印加手段 35 の一部の構成は液体吐出ヘッド 56 により一体的に形成されている。

なお、説明の便宜上、図 12 ではノズル 51 の先端部が上方を向いた状態で図示されているが、実際上は、ノズル 51 が水平方向か或いはそれよりも下方、より望ましくは垂直下方に向けた状態で使用される。

#### 【0051】

(ノズル)

上記ノズル 51 は、後述するノズルプレート 56c のプレート部と共に一体的に形成されており、当該ノズルプレート 56c の平板面上から垂直に立設されている。また、液滴の吐出時においては、ノズル 51 は、基材 K の受け面（液滴が着弾する面）に対して垂直に向けて使用される。さらに、ノズル 51 にはその先端部からノズル 51 の中心に沿って貫通するノズル内流路 52 が形成されている。

#### 【0052】

ノズル 51 についてさらに詳説する。ノズル 51 は、その先端部における開口径とノズル内流路 52 とが均一であって、前述の通り、これらが超微細径で形成されている。具体的な各部の寸法の一例を挙げると、ノズル内流路 52 の内部直径は、 $25[\mu\text{m}]$  以下、さらに  $20[\mu\text{m}]$  未満、さらに  $10[\mu\text{m}]$  以下、さらに  $8[\mu\text{m}]$  以下、さらに  $4[\mu\text{m}]$  以下が好ましく、本実施形態ではノズル内流路 52 の内部直径が  $1[\mu\text{m}]$  に設定されている。そして、ノズル 51 の先端部における外部直径は  $2[\mu\text{m}]$ 、ノズル 51 の根元の直径は  $5[\mu\text{m}]$ 、ノズル 51 の高さは  $100[\mu\text{m}]$  に設定されており、その形状は限りなく円錐形に近い円錐台形に形成されている。また、ノズルの内部直径は  $0.2[\mu\text{m}]$  より大きい方が好ましい。なお、ノズル 51 の高さは、 $0[\mu\text{m}]$  でも構わない。

#### 【0053】

なお、ノズル内流路 52 の形状は、図 14 に示すような、内径一定の直線状に形成しなくとも良い。例えば、図 14 (A) に示すように、ノズル内流路 52 の後述する溶液室 54 側の端部における断面形状が丸みを帯びて形成されていても良い。また、図 14 (B) に示すように、ノズル内流路 52 の後述する溶液室 54 側の端部における内径が吐出側端部における内径と比して大きく設定され、ノズル内流路 52 の内面がテーパ周面形状に形成されていても良い。さらに、図 14 (C) に示すように、ノズル内流路 52 の後述する溶液室 54 側の端部のみがテーパ周面形状に形成されると共に当該テーパ周面よりも吐出端部側は内径一定の直線状に形成されていても良い。

#### 【0054】

(溶液供給手段)

溶液供給手段 53 は、液体吐出ヘッド 56 の内部であってノズル 51 の根元となる位置に設けられると共にノズル内流路 52 に連通する溶液室 54 と、溶液室 54 へ溶液を供給する供給路 57 と、溶液室 54 への溶液の供給圧力を付与する図示しない供給ポンプとを備えている。

上記供給ポンプは、ノズル 51 の先端部まで溶液を供給し、当該先端部からこぼれ出さない範囲の供給圧力を維持して溶液の供給を行う（図 12 (A) 参照）。

供給ポンプとは、液体吐出ヘッドと供給タンクの配置位置による差圧を利用する場合も含み、別途、溶液供給手段を設けなくとも溶液供給路のみで構成しても良い。ポンプシステムの設計にもよるが、基本的にはスタート時に液体吐出ヘッドに溶液を供給するときに稼動し、液体吐出ヘッド 56 から液体を吐出し、それに応じた溶液の供給は、液体吐出ヘッド 56 内の容積変化及び供給ポンプの各圧力の最適化を図って溶液の供給が実施される。

#### 【0055】

## (吐出電圧印加手段)

吐出電圧印加手段 35 は、液体吐出ヘッド 56 の内部であって溶液室 54 とノズル内流路 52 との境界位置に設けられた吐出電圧印加用の吐出電極 58 と、この吐出電極 58 に常時、直流のバイアス電圧を印加するバイアス電源 30 と、吐出電極 28 にバイアス電圧に重畳して吐出に要する電位とする吐出パルス電圧を印加する吐出電圧電源 31 と、を備えている。

## 【0056】

上記吐出電極 58 は、溶液室 54 内部において溶液に直接接触し、溶液を帯電させると共に吐出電圧を印加する。

バイアス電源 30 によるバイアス電圧は、溶液の吐出が行われない範囲で常時電圧印加を行うことにより、吐出時に印加すべき電圧の幅を予め低減し、これによる吐出時の反応性の向上を図っている。

## 【0057】

吐出電圧電源 31 は、溶液の吐出を行う際にのみパルス電圧をバイアス電圧に重畳させて印加する。このときの重畳電圧  $V$  は次式 (1) の条件を満たすようにパルス電圧の値が設定されている。

## 【数 4】

$$h\sqrt{\frac{\gamma\pi}{\varepsilon_0 d}} > V > \sqrt{\frac{\gamma kd}{2\varepsilon_0}} \quad (1)$$

ただし、 $\gamma$ ：溶液の表面張力 (N/m)、 $\varepsilon_0$ ：真空の誘電率 (F/m)、 $d$ ：ノズル直径 (m)、 $h$ ：ノズル-基材間距離 (m)、 $k$ ：ノズル形状に依存する比例定数 ( $1.5 < k < 8.5$ ) とする。

一例を挙げると、バイアス電圧は DC300[V] で印加され、パルス電圧は 100[V] で印される。従って、吐出の際の重畳電圧は 400[V] となる。

## 【0058】

## (液体吐出ヘッド)

液体吐出ヘッド 56 は、図 12 において最も下層に位置するベース層 56a と、その上に位置する溶液の供給路を形成する流路層 56b と、この流路層 56b のさらに上に形成されるノズルプレート 56c とを備え、流路層 56b とノズルプレート 56c との間には前述した吐出電極 58 が介挿されている。

上記ベース層 56a は、シリコン基板或いは絶縁性の高い樹脂又はセラミックにより形成され、その上に溶解可能な樹脂層を形成すると共に供給路 57 及び溶液室 54 を形成するための所定のパターンに従う部分のみを残して除去し、除去された部分に絶縁樹脂層を形成する。この絶縁樹脂層が流路層 56b となる。そして、この絶縁樹脂層の上面に導電素材 (例えば NiP) のメッキにより吐出電極 58 を形成し、さらにその上から絶縁性のレジスト樹脂層を形成する。このレジスト樹脂層がノズルプレート 56c となるので、この樹脂層はノズル 51 の高さを考慮した厚みで形成される。そして、この絶縁性のレジスト樹脂層を電子ビーム法やフェムト秒レーザにより露光し、ノズル形状を形成する。ノズル内流路 52 も露光・現像により形成される。そして、供給路 57 及び溶液室 54 のパターンに従う溶解可能な樹脂層を除去し、これら供給路 57 及び溶液室 54 が開通して液体吐出ヘッド 56 が完成する。

## 【0059】

なお、ノズルプレート 56c 及びノズル 51 の素材は、具体的には、エポキシ、PMM A、フェノール、ソーダガラス、石英ガラス等の絶縁材の他、Si のような半導体、Ni、SUS 等のような導体であっても良い。但し、導体によりノズルプレート 56c 及びノズル 51 を形成した場合には、少なくともノズル 51 の先端部における先端部端面、より望ましくは先端部における周面については、絶縁材による被膜を設けることが望ましい。

ノズル 51 を絶縁材から形成し又はその先端部表面に絶縁材被膜を形成することにより、溶液に対する吐出電圧印加時において、ノズル先端部から対向電極 23 への電流のリークを効果的に抑制することが可能となるからである。

#### 【0060】

(対向電極)

対向電極 23 は、ノズル 51 の突出方向に垂直な対向面を備えており、かかる対向面に沿うように基材 K の支持を行う。ノズル 51 の先端部から対向電極 23 の対向面までの距離は、500[ $\mu\text{m}$ ]以下さらには 100[ $\mu\text{m}$ ]以下が好ましく、一例としては 100[ $\mu\text{m}$ ]に設定される。

また、この対向電極 23 は接地されているため、常時、接地電位を維持している。従って、パルス電圧の印加時にはノズル 51 の先端部と対向面との間に生じる電界による静電力により吐出された液滴を対向電極 23 側に誘導する。

なお、液体吐出装置 50 は、ノズル 51 の超微細化による当該ノズル 51 の先端部での電界集中により電界強度を高めることで液滴の吐出を行うことから、対向電極 23 による誘導がなくとも液滴の吐出を行うことは可能ではあるが、ノズル 51 と対向電極 23 との間での静電力による誘導が行われた方が望ましい。また、帯電した液滴の電荷を対向電極 23 の接地により逃がすことも可能である。

#### 【0061】

(液体吐出装置による微小液滴の吐出動作)

図 12 及び図 13 により液体吐出装置 50 の吐出動作の説明を行う。

ノズル内流路 52 には供給ポンプにより溶液が供給された状態にあり、かかる状態でバイアス電源 30 により吐出電極 58 を介してバイアス電圧が溶液に印加されている。かかる状態で、溶液は帯電すると共に、ノズル 51 の先端部において溶液による凹状に窪んだメニスカスが形成される(図 13 (A))。

そして、吐出電圧電源 31 により吐出パルス電圧が印加されると、ノズル 51 の先端部では集中された電界の電界強度による静電力により溶液がノズル 51 の先端側に誘導され、外部に突出した凸状メニスカスが形成されると共に、かかる凸状メニスカスの頂点により電界が集中し、ついには溶液の表面張力に抗して微小液滴が対向電極側に吐出される(図 13 (B))。

#### 【0062】

(液体吐出装置の全体的な動作)

恒温槽 41 内における液体吐出機構 50 の対向電極 23 上に基材 K が搬入される。このとき、差圧計 43 の検出に応じて制御装置 60 は、流量調節弁 44 及び排気流量調節弁 45 を制御して外部よりも恒温槽 41 内が幾分高めの圧力となるように調節する。また、空調機 70 の作動により恒温槽 41 内の空気は循環を行い、制御装置 60 は、露点計 46 により求まる露点温度が 9℃未満の時には空調機 70 により加温加湿を行うことにより露点温度 9℃以上となるように調節する。

そして、かかる雰囲気中で上述した液体吐出機構 50 による液滴の吐出動作が行われる。

#### 【0063】

(実施形態の効果)

上記液体吐出装置 50 は、従来にない微細径のノズル 51 により液滴の吐出を行うので、ノズル内流路 52 内で帯電した状態の溶液により電界が集中され、電界強度が高められる。このため、従来のように電界の集中化が行われない構造のノズル(例えば内径 100[ $\mu\text{m}$ ])では吐出に要する電圧が高くなり過ぎて事実上吐出不可能とされていた微細径でのノズルによる溶液の吐出を従来よりも低電圧で行うことを可能としている。

そして、微細径であるがために、ノズルコンダクタンスの低さによりその単位時間あたりの吐出流量を低減する制御を容易に行うことができると共に、パルス幅を狭めることなく十分に小さな液滴径(上記各条件によれば 0.8[ $\mu\text{m}$ ])による溶液の吐出を実現している。

さらに、吐出される液滴は帯電されているので、微小の液滴であっても蒸気圧が低減され、蒸発を抑制することから液滴の質量の損失を低減し、飛翔の安定化を図り、液滴の着弾精度の低下を防止する。

#### 【0064】

また、液体吐出装置10では、制御装置60が恒温槽41内の雰囲気露点温度が9℃以上となるように調節するため、着弾した液滴の基材表面からの電荷の漏洩がすすみ、基材K表面の着弾した液滴の電荷による電界の影響が抑制される。これにより、液滴の着弾位置精度が向上すると共に、吐出液滴及び着弾ドットの径の大きさの変動も抑制されて安定化を図ることができる。

#### 【0065】

また、基材K自体の素材により若しくはその表面処理層の素材により又は界面活性剤の塗布により、基材Kの表面の少なくとも液滴の着弾が行われる領域内について表面抵抗が $10^9[\Omega/\text{cm}^2]$ 以下となるように設定されているため、着弾した液滴の基材表面からのさらなる電荷の漏洩を促進し、基材K表面の着弾した液滴の電荷による電界の影響がさらに抑制される。これにより、液滴の着弾位置精度がより向上すると共に、吐出液滴及び着弾ドットの径の大きさの変動も抑制されてさらなる安定化を図ることができる。

#### 【0066】

(その他)

なお、ノズル51にエレクトロウェットिंग効果を得るために、ノズル51の外周に電極を設けるか、また或いは、ノズル内流路52の内面に電極を設け、その上から絶縁膜で被覆しても良い。そして、この電極に電圧を印加することで、吐出電極58により電圧が印加されている溶液に対して、エレクトロウェットिंग効果によりノズル内流路52の内面のぬれ性を高めることができ、ノズル内流路52への溶液の供給を円滑に行うことができ、良好に吐出を行うと共に、吐出の応答性の向上を図ることが可能となる。

#### 【0067】

また、吐出電圧印加手段35ではバイアス電圧を常時印加すると共にパルス電圧をトリガーとして液滴の吐出を行っているが、吐出に要する振幅で常時交流又は連続する矩形波を印加すると共にその周波数の高低を切り替えることで吐出を行う構成としても良い。液滴の吐出を行うためには溶液の帯電が必須であり、溶液の帯電する速度を上回る周波数で吐出電圧を印加していても吐出が行われず、溶液の帯電が十分に図れる周波数に替えると吐出が行われる。従って、吐出を行わないときには吐出可能な周波数より大きな周波数で吐出電圧を印加し、吐出を行う場合にのみ吐出可能な周波数帯域まで周波数を低減させる制御を行うことで、溶液の吐出を制御することが可能となる。かかる場合、溶液に印加される電位自体に変化はないので、より時間応答性を向上させると共に、これにより液滴の着弾精度を向上させることが可能となる。

#### 【0068】

また、上述した液体吐出ヘッド56は、そのノズル51の材料自体が絶縁性を有するのであったが、形成されたノズルの絶縁破壊強度が $10[\text{kV}/\text{mm}]$ 以上、好ましくは $21[\text{kV}/\text{mm}]$ 以上、さらに好ましくは $30[\text{kV}/\text{mm}]$ 以上であれば良い。かかる場合もノズル51とほぼ同様の効果を得ることが可能である。

#### 【0069】

(回路基板の配線パターン形成への適用)

上記構成からなる液体吐出装置10を回路基板の配線パターンの形成に用いても良い。

その場合、溶液吐出装置20によって吐出される溶液は、互いに融着して電子回路をなすべき複数の微細粒子または接着性を有する接着粒子と、微細粒子または接着粒子を分散させている分散剤とを溶媒中に含有している。

微細粒子としては、金属や金属化合物などの粒子を用いることができる。金属の微細粒子としては、AuやPt、Ag、In、Cu、Ni、Cr、Rh、Pd、Zn、Co、Mo、Ru、W、Os、Ir、Fe、Mn、Ge、Sn、Ga、Inなど等の導電性の微細粒子がある。特にAuやAg、Cuのような金属の微細粒子を用いると、電気抵抗が低く、かつ腐食に強い電子回路を形成することができ好ま

しい。金属化合物の微細粒子としては、ZnSやCdS、 $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ 、ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ )、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{OsO}_2$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{ReO}_2$ 、 $\text{WO}_2$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 等の導電性の微細粒子、ZnOやCdO、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_4$ 等、熱によって還元されて導電性を示す微細粒子、Ni-CrやCr-SiO、Cr-MgF、Au-SiO<sub>2</sub>、AuMgF、 $\text{PtTa}_2\text{O}_5$ 、 $\text{AuTa}_2\text{O}_5\text{Ta}_2$ 、 $\text{Cr}_3\text{Si}$ 、 $\text{TaSi}_2$ 等の半導電性の微細粒子、 $\text{SrTiO}_3$ や $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 等の誘電性の微細粒子、 $\text{SiO}_2$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 等の絶縁性の微細粒子がある。

接着粒子としては、熱硬化性樹脂接着剤、ゴム系接着剤、エマルジョン系接着剤、ポリアロマティックス、セラミックス系接着剤等の粒子がある。

分散剤は、微細粒子の保護コロイドとして作用するものである。このような分散剤としては、ポリウレタンとアルカノールアミンとのブロック共重合体やポリエステル、ポリアクリルニトリル等を用いることができる。

溶媒は、微細粒子との親和性を考慮して選定される。具体的には、溶媒としては、水を主体とする溶媒や、PGMEA、シクロヘキサン、(ブチル)カルビトールアセテート、3-ジメチル-2-イミタゾリジン、BMA、プロピレンモノメチルアセテートを主体とする溶媒などがある。

#### 【0070】

ここで、例えば微細粒子として金属微粒子が溶解した水性溶液の調製方法を説明する。

まず、塩化金酸や硝酸銀のような金属イオンソース水溶液に水溶性の重合体を溶解させ、攪拌しながらジメチルアミノエタノールのようなアルカノールアミンを添加する。すると数10秒～数分で金属イオンが還元され、平均粒系100nm以下の金属微粒子が析出する。そして、析出物を含有する溶液から塩素イオンや硝酸イオンを限外ろ過などの方法で除去した後、この溶液を濃縮・乾燥する。このようにして調製された水性溶液は、水やアルコール系溶媒、テトラエトキシシランやトリエトキシシランのようなゾルゲルプロセス用バインダーに安定に溶解・混合することが可能である。

#### 【0071】

また、微細粒子として金属微粒子が溶解した油性溶液の調製方法を説明する。

まず、油溶解性のポリマーをアセトンのような水混和性有機溶媒に溶解させ、この溶液を、上記のようにして形成された水性溶液と混合する。このとき混合物は不均一系であるが、これを攪拌しながらアルカノールアミンを添加すると金属微粒子は重合体中に分散した形で油相側に析出してくる。そして、この溶液を洗浄・濃縮・乾燥させると油性溶液が得られる。このようにして形成された油性溶液は、芳香族系、ケトン系、エステル系などの溶媒やポリエステル、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂等に安定に溶解・混合することが可能である。

なお、上記のような水性及び油性の溶液における金属微粒子の濃度は、最大80重量%とすることが可能であるが、用途に応じて適宜希釈して使用する。通常、溶液における金属微粒子の含有量は2～50重量%、分散剤の含有量は0.3～30重量%、粘度は3～100センチポイズ程度が適当である。

#### 【0072】

そして、配線パターンの形成の際には、まず、基材としてのガラス製の基板の配線パターン形成面上に界面活性剤の塗布を行う(表面処理層の形成工程)。かかる界面活性剤は、前述した低分子量のものが後に除去することを考慮すれば望ましい。本実施形態では、具体的には、帯電防止剤であるコルコート200(商標)コルコート社製)を塗布し、これにより形成される表面処理層の表面抵抗は $10^9 [\Omega/\text{cm}^2]$ となる。

#### 【0073】

次いで、基板を恒温槽41内に配置し、液体吐出機構50により液滴の吐出を行って配線パターンの形成を行う(液滴吐出工程)。この時、具体的には液滴として銀ナノペースト(商標)ハリマ化成社製)を使用し、線幅 $10[\mu\text{m}]$ 、長さ $10[\text{mm}]$ で配線パターン形成を行う。

さらに、液滴吐出後には、溶液の溶剤の蒸発及び $200^\circ\text{C}$ で60分の加熱を行う(パターン定着工程)。

## 【0074】

その後、配線パターン形成済みのガラス基板を純水により10分間洗浄する（表面処理層除去工程）。これにより、着弾位置以外のコルコート200による表面処理層は洗い流されて除去される。ガラス基板の表面処理層が除去された部位の表面抵抗は $10^{14}$  [ $\Omega/\text{cm}^2$ ]となる。

つまり、上記方法により、配線パターン以外は高い絶縁性を示し、ショート等を生じることのない微細で緻密な配線パターンを形成することが可能となる。

## 【0075】

## [各種試験]

（基材の表面抵抗と液滴の着弾径のばらつきとの関係試験）

図18は基材の表面抵抗と液滴の着弾径のばらつきの変動率との関係を示す図表である。かかる試験は、露点温度6℃の環境下で、上述した液体吐出機構50と同様の構造であってガラス製、ノズル径1[ $\mu\text{m}$ ]の吐出ノズル用いて、吐出ノズルの先端部から基材Kまでの距離を100[ $\mu\text{m}$ ]とした状態で、ガラス製の基材Kに対して、基材Kの表面抵抗を $10^{14}$ ,  $10^{10}$ ,  $10^9$ ,  $10^8$ ,  $10^5$  [ $\Omega/\text{cm}^2$ ]とした各条件下で吐出することにより行った。各基材Kの表面抵抗は、（1）何も塗布しない、（2）帯電防止剤コルコートP（（商標）コルコート社製）、（3）帯電防止剤コルコート200（（商標）コルコート社製）、（4）帯電防止剤コルコートN-103X（（商標）コルコート社製）、（5）帯電防止剤コルコートSP2001（（商標）コルコート社製）の塗布により調整した。

また、溶液として金属ペースト（ハリマ化成株式会社製銀ナノペースト（商標））を使用し、吐出電圧を350[V]、吐出周波数10[Hz]、50%Dutyの各条件とし、同一の矩形波で1000点の射出を行った。そして、そのときの着弾径を測定し、その直径のばらつきの変動率（標準偏差／平均値）を算出した。

上記試験によれば、基材Kの表面抵抗を $10^9$  [ $\Omega/\text{cm}^2$ ]まで下げると、その変動率は急激に低減（ $10^9$  [ $\Omega/\text{cm}^2$ ]の場合の1/3以下）し、それ以下の表面抵抗下では着弾径が顕著に安定することが観測された。

## 【0076】

（露点温度と液滴の着弾径のばらつきとの関係試験）

図19は露点温度と液滴の着弾径のばらつきの変動率との関係を示す図表である。かかる試験は、周囲温度23℃の環境下で、上述した液体吐出機構50と同様の構造であってガラス製、ノズル径1[ $\mu\text{m}$ ]の吐出ノズル用いて、吐出ノズルの先端部から基材Kまでの距離を100[ $\mu\text{m}$ ]とした状態で、ガラス製の基材Kに対して、露点温度を1, 3, 6, 9, 14, 17℃とした各条件下で吐出することにより行った。

溶液として金属ペースト（ハリマ化成株式会社製銀ナノペースト（商標））を使用し、吐出電圧を350[V]、吐出周波数10[Hz]、50%Dutyの各条件とし、同一の矩形波で1000点の射出を行った。そして、そのときの着弾径を測定し、その直径のばらつきの変動率（標準偏差／平均値）を算出した。

上記試験によれば、露点温度が9℃まで上がると、その変動率は急激に低減（6℃の場合の1/2）し、それ以上の露点温度下では着弾径が顕著に安定することが観測された。

即ち、これにより、露点温度を9℃以上とすることで、吐出される液滴径の安定化に著しい効果があることが示された。

## 【0077】

## [液体吐出装置の理論説明]

以下に、本発明による液体吐出の理論説明及びこれに基づく基本例の説明を行う。なお、以下に説明する理論及び基本例におけるノズルの構造、各部の素材及び吐出液体の特性、ノズル周囲に付加する構成、吐出動作に関する制御条件等全ての内容は、可能な限り上述した各実施形態中に適用しても良いことはいうまでもない。

## 【0078】

（印加電圧低下および微少液滴量の安定吐出実現の方策）

従前は以下の条件式により定まる範囲を超えて液滴の吐出は不可能と考えられていた。

【数 5】

$$d < \frac{\lambda_c}{2} \quad (4)$$

$\lambda_c$ は静電吸引力によりノズル先端部からの液滴の吐出を可能とするための溶液液面における成長波長 (m) であり、 $\lambda_c = 2\pi\gamma h^2 / \epsilon_0 V^2$ で求められる。

【数 6】

$$d < \frac{\pi\gamma h^2}{\epsilon_0 V^2} \quad (5)$$

【数 7】

$$V < h \sqrt{\frac{\pi\gamma}{\epsilon_0 d}} \quad (6)$$

本発明では、静電吸引型インクジェット方式において果たすノズルの役割を再考察し、従来吐出不可能として試みられていなかった領域において、マクスウェル力などを利用することで、微小液滴を形成することができる。

このような駆動電圧低下および微量量吐出実現の方策のための吐出条件等を近似的に表す式を導出したので以下に述べる。

以下の説明は、上記各本発明の実施形態で説明した液体吐出装置に適用可能である。

いま、内径 $d$ のノズルに導電性溶液を注入し、基材としての無限平板導体から $h$ の高さに垂直に位置させたと仮定する。この様子を図20に示す。このとき、ノズル先端部に誘起される電荷は、ノズル先端の半球部に集中すると仮定し、以下の式で近似的に表される。

【数 8】

$$Q = 2\pi\epsilon_0\alpha Vd \quad (7)$$

ここで、 $Q$ ：ノズル先端部に誘起される電荷 (C)、 $\epsilon_0$ ：真空の誘電率 (F/m)、 $\epsilon$ ：基材の誘電率 (F/m)、 $h$ ：ノズル-基材間距離 (m)、 $d$ ：ノズル内部の直径 (m)、 $V$ ：ノズルに印加する総電圧 (V) である。 $\alpha$ ：ノズル形状などに依存する比例定数で、1~1.5程度の値を取り、特に $d \ll h$ のときほぼ1程度となる。

【0079】

また、基材としての基板が導体基板の場合、基板内の対称位置に反対の符号を持つ鏡像電荷 $Q'$ が誘導されると考えられる。基板が絶縁体の場合は、誘電率によって定まる対称位置に同様に反対符号の映像電荷 $Q'$ が誘導される。

ところで、ノズル先端部に於ける凸状メニスカスの先端部の電界強度 $E_{loc}$  [V/m]は、凸状メニスカス先端部の曲率半径を $R$  [m]と仮定すると、

【数 9】

$$E_{loc} = \frac{V}{kR} \quad (8)$$

で与えられる。ここで $k$ ：比例定数で、ノズル形状などにより異なるが、1.5~8.5程度の値をとり、多くの場合5程度と考えられる。(P. J. Birdseye and D.A. Smith, Surface Science, 23 (1970) 198-210)。

今簡単のため、 $d/2 = R$ とする。これは、ノズル先端部に表面張力で導電性溶液がノズルの半径と同じ半径を持つ半球形状に盛り上がっている状態に相当する。

ノズル先端の液体に働く圧力のバランスを考える。まず、静電的な圧力は、ノズル先端部の液面積を $S[m^2]$ とするとすると、

【数 10】

$$P_e = \frac{Q}{S} E_{loc} \approx \frac{Q}{\pi d^2 / 2} E_{loc} \quad (9)$$

(7)、(8)、(9) 式より  $\alpha = 1$  とおいて、

【数 11】

$$P_e = \frac{2\varepsilon_0 V}{d/2} \cdot \frac{V}{k \cdot d/2} = \frac{8\varepsilon_0 V^2}{k \cdot d^2} \quad (10)$$

と表される。

【0080】

一方、ノズル先端部に於ける液体の表面張力を $P_s$ とすると、

【数 12】

$$P_s = \frac{4\gamma}{d} \quad (11)$$

ここで、 $\gamma$ ：表面張力 (N/m)、である。

静電的な力により流体の吐出が起こる条件は、静電的な力が表面張力を上回る条件なので、

【数 13】

$$P_e > P_s \quad (12)$$

となる。十分に小さいノズル直径 $d$ をもちいることで、静電的な圧力が、表面張力を上回らせる事が可能である。

この関係式より、 $V$ と $d$ の関係を求めると、

【数 14】

$$V > \sqrt{\frac{\gamma k d}{2\varepsilon_0}} \quad (13)$$

が吐出の最低電圧を与える。すなわち、式(6)および式(13)より、

【数 15】

$$h \sqrt{\frac{\gamma \pi}{\varepsilon_0 d}} > V > \sqrt{\frac{\gamma k d}{2\varepsilon_0}} \quad (1)$$

が、本発明の動作電圧となる。



## 【0081】

ある内径dのノズルに対し、吐出限界電圧 $V_c$ の依存性を前述した図9に示す。この図より、微細ノズルによる電界の集中効果を考慮すると、吐出開始電圧は、ノズル径の減少に伴い低下する事が明らかになった。

従来の電界に対する考え方、すなわちノズルに印加する電圧と対向電極間の距離によって定義される電界のみを考慮した場合では、微細ノズルになるに従い、吐出に必要な電圧は増加する。一方、局所電界強度に注目すれば、微細ノズル化により吐出電圧の低下が可能となる。

## 【0082】

静電吸引による吐出は、ノズル端部における流体の帯電が基本である。帯電の速度は誘電緩和によって決まる時定数程度と考えられる。

## 【数16】

$$\tau = \frac{\epsilon}{\sigma} \quad (2)$$

ここで、 $\epsilon$ ：溶液の誘電率 (F/m)、 $\sigma$ ：溶液の導電率 (S/m) である。溶液の比誘電率を10、導電率を $10^{-6}$  S/m を仮定すると、 $\tau = 1.854 \times 10^{-5}$  secとなる。あるいは、臨界周波数を $f_c$  [Hz] とすると、

## 【数17】

$$f_c = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (14)$$

となる。この $f_c$ よりも早い周波数の電界の変化に対しては、応答できず吐出は不可能になると考えられる。上記の例について見積もると、周波数としては10 kHz程度となる。このとき、ノズル半径 $2\mu\text{m}$ 、電圧500V弱の場合、ノズル内流量 $G$ は $10^{-13}\text{m}^3/\text{s}$ と見積もることができるが、上記の例の液体の場合、10kHzでの吐出が可能なので、1周期での最小吐出量は10f1 (フェムトリットル、1f1:  $10^{-15}$  l) 程度を達成できる。

## 【0083】

なお、各上記本実施の形態においては、図20に示したようにノズル先端部に於ける電界の集中効果と、対向基板に誘起される鏡像力の作用を特徴とする。このため、先行技術のように基板または基板支持体を導電性にすることや、これら基板または基板支持体への電圧の印加は必ずしも必要はない。すなわち、基板として絶縁性のガラス基板、ポリイミドなどのプラスチック基板、セラミックス基板、半導体基板などを用いることが可能である。

また、上記各実施形態において電極への印加電圧はプラス、マイナスのどちらでも良い。

さらに、ノズルと基材との距離は、 $500[\mu\text{m}]$ 以下に保つことにより、溶液の吐出を容易にすることができる。また、図示しないが、ノズル位置検出によるフィードバック制御を行い、ノズルを基材に対し一定に保つようにする。

また、基材を、導電性または絶縁性の基材ホルダーに載置して保持するようにしても良い。

## 【0084】

図21は、本発明の他の基本例の一例としての液体吐出装置のノズル部分の側面断面図を示したものである。ノズル1の側面部には電極15が設けられており、ノズル内溶液3との間に制御された電圧が印加される。この電極15の目的は、Electrowetting 効果を制御するための電極である。十分な電場がノズルを構成する絶縁体にかかる場合この電極がなくともElectrowetting効果は起こると期待される。しかし、本基本例では、より積極

的にこの電極を用いて制御することで、吐出制御の役割も果たすようにしたものである。ノズル1を絶縁体で構成し、先端部におけるノズルの管厚が $1\mu\text{m}$ 、ノズル内径が $2\mu\text{m}$ 、印加電圧が300Vの場合、約30気圧のElectrowetting効果になる。この圧力は、吐出のためには、不十分であるが溶液のノズル先端部への供給の点からは意味があり、この制御電極により吐出の制御が可能と考えられる。

#### 【0085】

前述した図9は、本発明における吐出開始電圧のノズル径依存性を示したものである。液体吐出装置として、図12に示すものを用いた。微細ノズルになるに従い吐出開始電圧が低下し、従来より低電圧で吐出可能なことが明らかになった。

#### 【0086】

上記各実施形態において、溶液吐出の条件は、ノズル基材間距離(h)、印加電圧の振幅(V)、印加電圧振動数(f)のそれぞれの関数になり、それぞれにある一定の条件を満たすことが吐出条件として必要になる。逆にどれか一つの条件を満たさない場合他のパラメーターを変更する必要がある。

#### 【0087】

この様子を図22を用いて説明する。

まず吐出のためには、それ以上の電界でないと吐出しえないというある一定の臨界電界 $E_c$ が存在する。この臨界電界は、ノズル径、溶液の表面張力、粘性などによって変わってくる値で、 $E_c$ 以下での吐出は困難である。臨界電界 $E_c$ 以上すなわち吐出可能電界強度において、ノズル基材間距離(h)と印加電圧の振幅(V)の間には、おおむね比例の関係が生じ、ノズル間距離を縮めた場合、臨界印加電圧Vを小さくする事が出来る。

逆に、ノズル基材間距離(h)を極端に離し、印加電圧Vを大きくした場合、仮に同じ電界強度を保ったとしても、コロナ放電による作用などによって、流体液滴の破裂すなわちバーストが生じてしまう。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0088】

【図1】ノズル径を $\phi 0.2[\mu\text{m}]$ とした場合の電界強度分布を示し、図1(a)はノズルと対向電極との距離が $2000[\mu\text{m}]$ に設定されたときの電界強度分布を示し、図1(b)は、ノズルと対向電極との距離が $100[\mu\text{m}]$ に設定されたときの電界強度分布を示す。

【図2】ノズル径を $\phi 0.4[\mu\text{m}]$ とした場合の電界強度分布を示し、図2(a)はノズルと対向電極との距離が $2000[\mu\text{m}]$ に設定されたときの電界強度分布を示し、図2(b)は、ノズルと対向電極との距離が $100[\mu\text{m}]$ に設定されたときの電界強度分布を示す。

【図3】ノズル径を $\phi 1[\mu\text{m}]$ とした場合の電界強度分布を示し、図3(a)はノズルと対向電極との距離が $2000[\mu\text{m}]$ に設定されたときの電界強度分布を示し、図3(b)は、ノズルと対向電極との距離が $100[\mu\text{m}]$ に設定されたときの電界強度分布を示す。

【図4】ノズル径を $\phi 8[\mu\text{m}]$ とした場合の電界強度分布を示し、図4(a)はノズルと対向電極との距離が $2000[\mu\text{m}]$ に設定されたときの電界強度分布を示し、図4(b)は、ノズルと対向電極との距離が $100[\mu\text{m}]$ に設定されたときの電界強度分布を示す。

【図5】ノズル径を $\phi 20[\mu\text{m}]$ とした場合の電界強度分布を示し、図5(a)はノズルと対向電極との距離が $2000[\mu\text{m}]$ に設定されたときの電界強度分布を示し、図5(b)は、ノズルと対向電極との距離が $100[\mu\text{m}]$ に設定されたときの電界強度分布を示す。

【図6】ノズル径を $\phi 50[\mu\text{m}]$ とした場合の電界強度分布を示し、図6(a)はノズルと対向電極との距離が $2000[\mu\text{m}]$ に設定されたときの電界強度分布を示し、図6(b)は、ノズルと対向電極との距離が $100[\mu\text{m}]$ に設定されたときの電界強度分布を示す。

【図 7】 図 1～図 6 の各条件下での最大電界強度を示す図表を示す。

【図 8】 ノズルのノズル径のメニスカス部の最大電界強度と強電界領域の関係を示す線図である。

【図 9】 ノズルのノズル径とメニスカス部で吐出する液滴が飛翔を開始する吐出開始電圧、該初期吐出液滴のレイリー限界での電圧値及び吐出開始電圧とレイリー限界電圧値の比との関係を示す線図である。

【図 10】 本発明の実施の形態における印字ドット径のノズル径依存性を示したものである。

【図 11】 液体吐出装置の概略構成を示すブロック図である。

【図 12】 ノズルに沿った液体吐出機構の断面図である。

【図 13】 溶液に印加される電圧との関係を示す説明図であって、図 13 (A) は吐出を行わない状態であり、図 13 (B) は吐出状態を示す。

【図 14】 ノズル内流路の他の形状の例を示す一部切り欠いた斜視図であり、図 14 (A) は溶液室側に丸みを設けた例であり、図 14 (B) は流路内壁面をテーパ周面とした例であり、図 14 (C) はテーパ周面と直線状の流路とを組み合わせた例を示す。

【図 15】 絶対湿度と露点温度との関係を示す線図である。

【図 16】 絶対湿度と露点温度との関係を示す図表である。

【図 17】 相対湿度と露点温度との関係を示す線図である。

【図 18】 基材の表面抵抗と液滴の着弾径のばらつきの変動率との関係を示す図表である。

【図 19】 露点温度と液滴の着弾径のばらつきの変動率との関係を示す図表である。

【図 20】 本発明の実施の形態として、ノズルの電界強度の計算を説明するために示したものである。

【図 21】 本発明の一例としての液体吐出装置の側面断面図を示したものである。

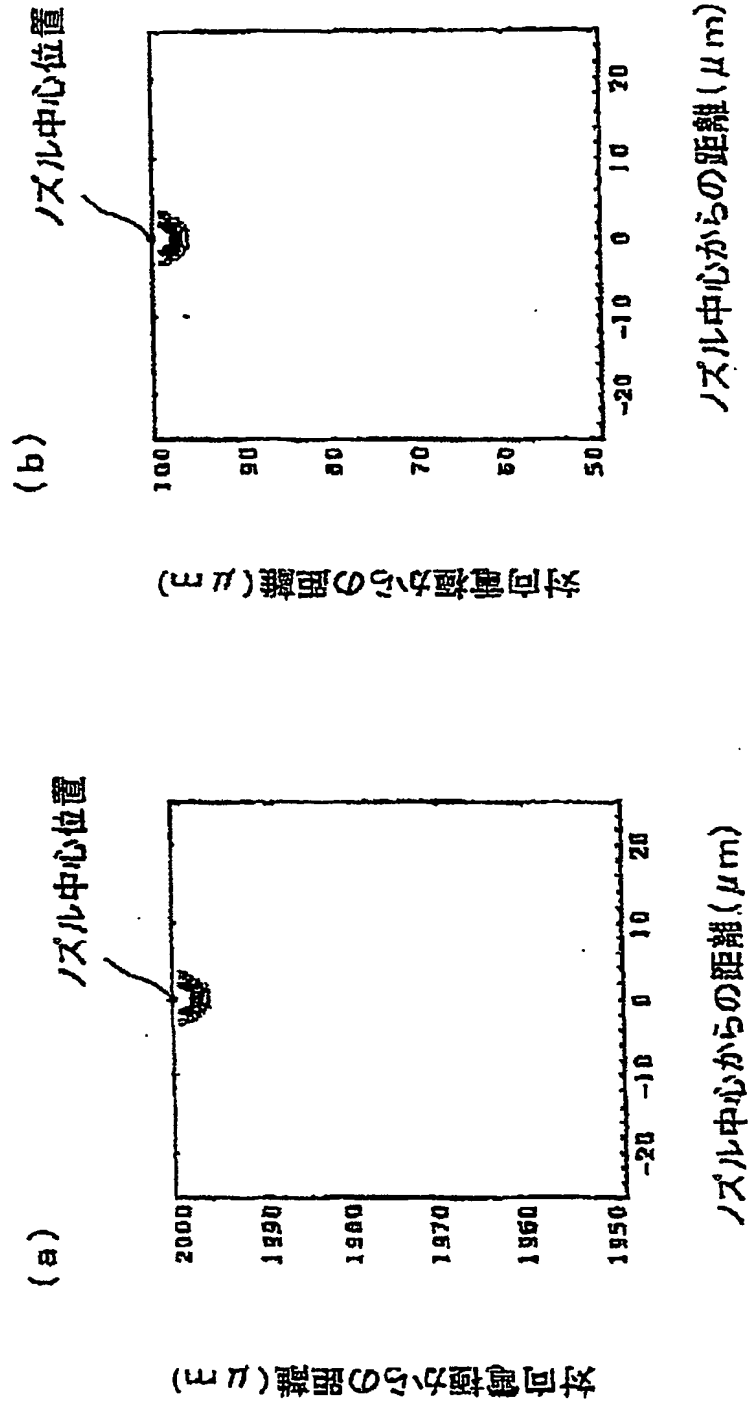
【図 22】 本発明の液体吐出装置における距離－電圧の関係による吐出条件を説明した図である。

【符号の説明】

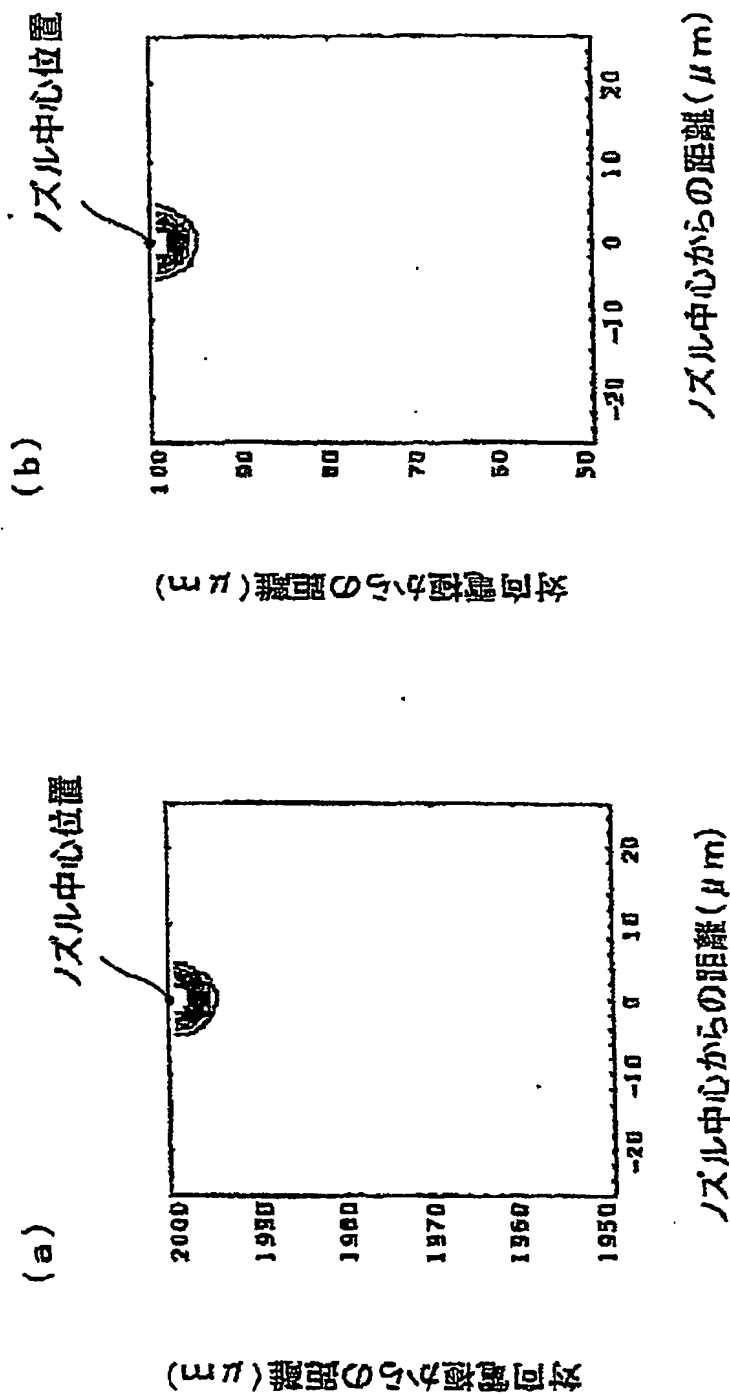
【0089】

- 10 液体吐出装置
- 35 吐出電圧印加手段
- 50 液体吐出機構
- 51 ノズル
- 53 溶液供給手段
- 56 液体吐出ヘッド
- 70 空調機 (吐出雰囲気調節手段)
- K 基材

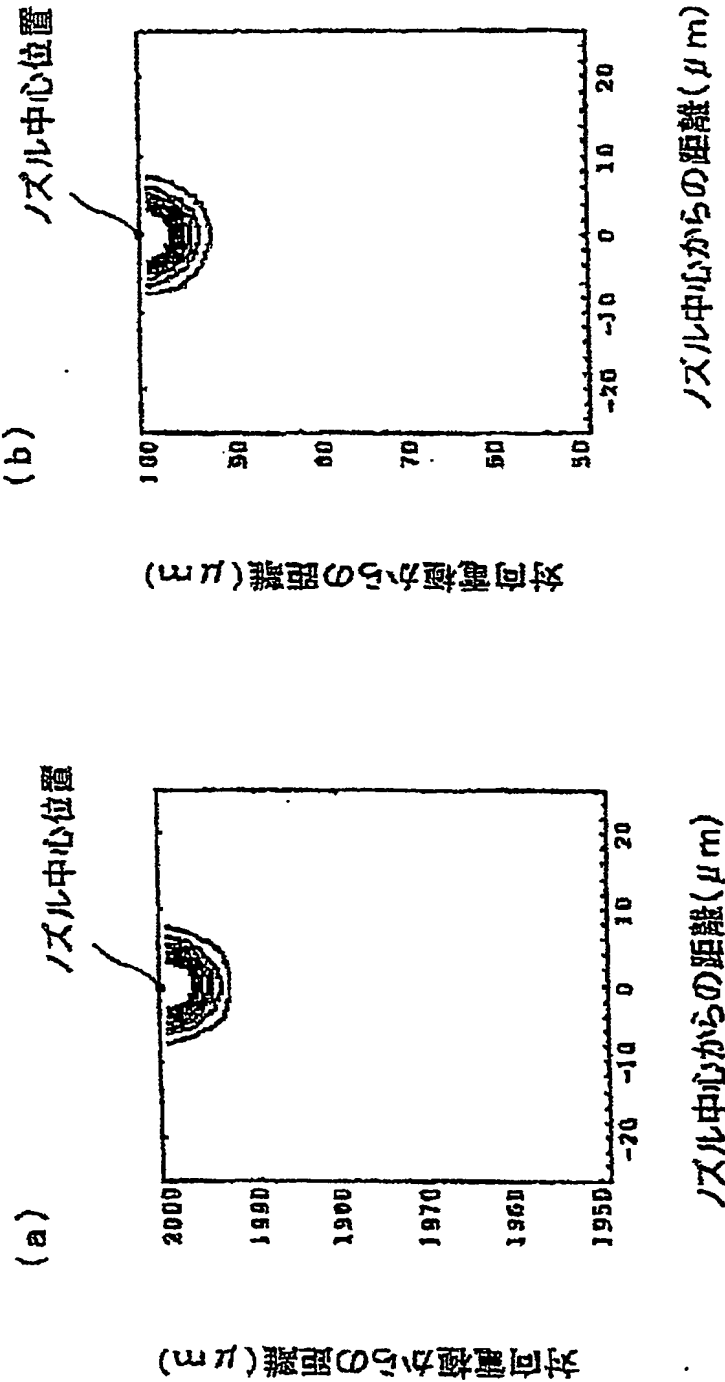
【書類名】 図面  
【図 1】



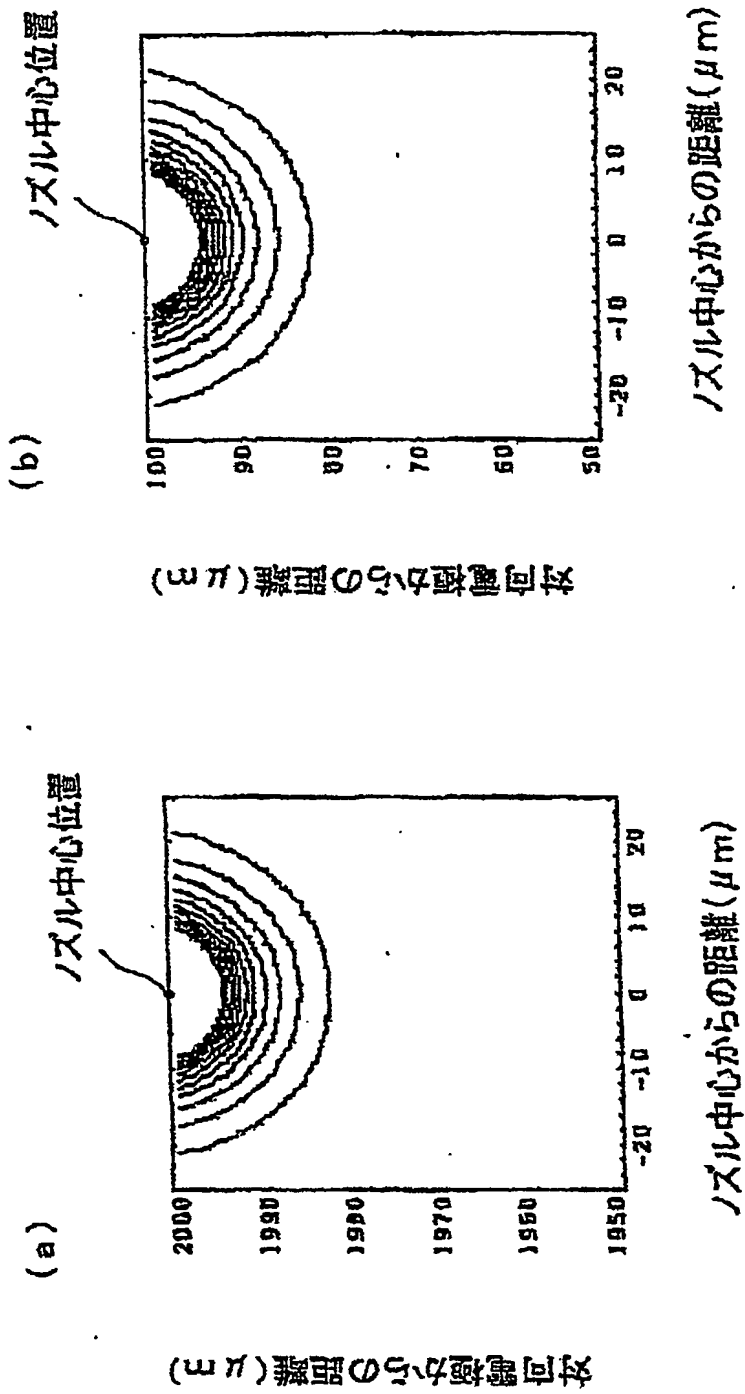
【図 2】



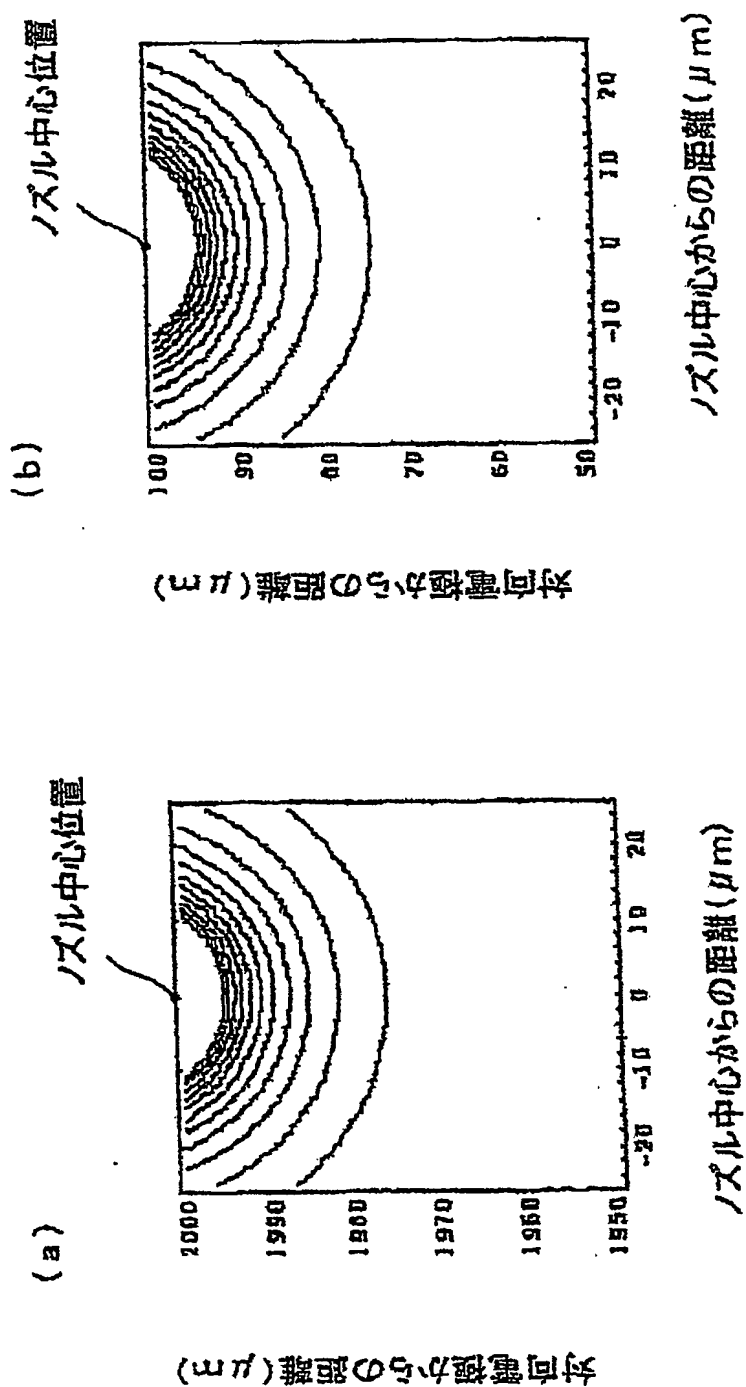
【図 3】



【図 4】

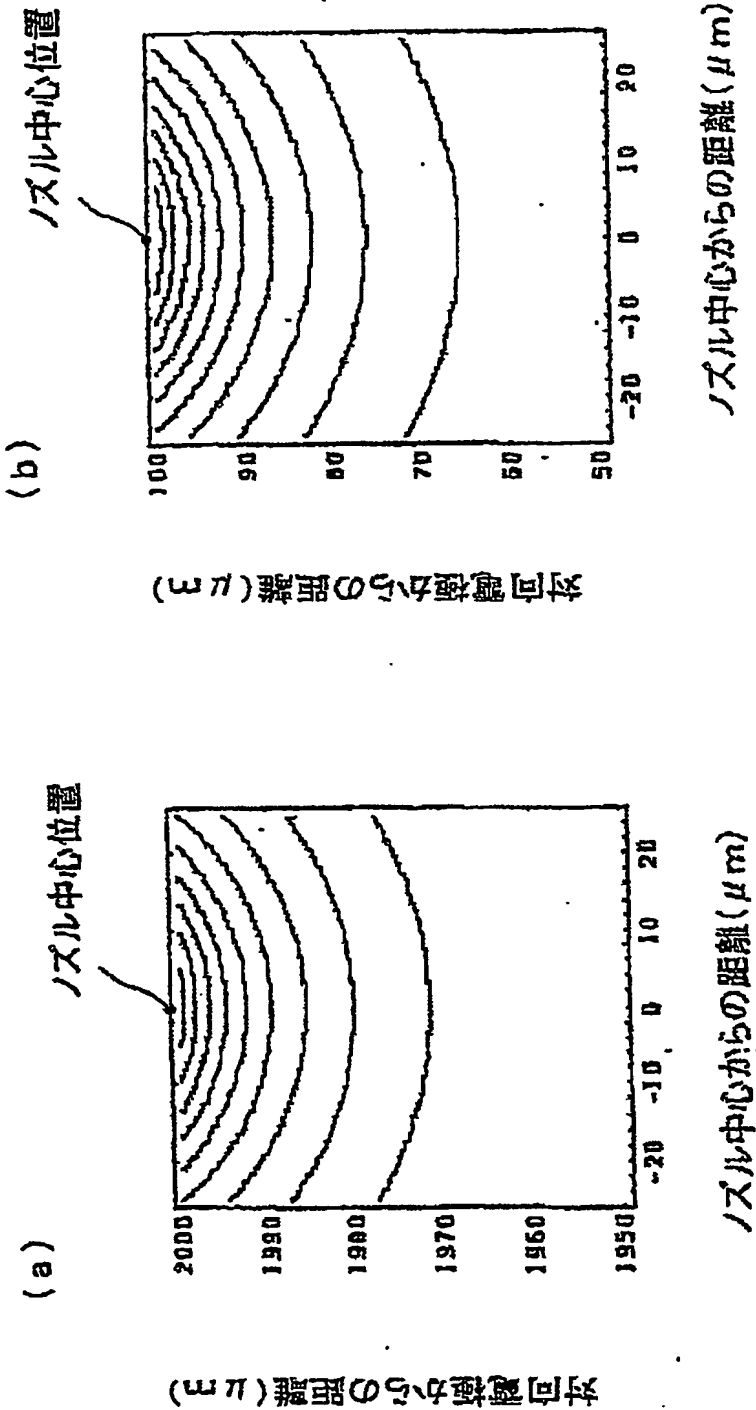


【図5】





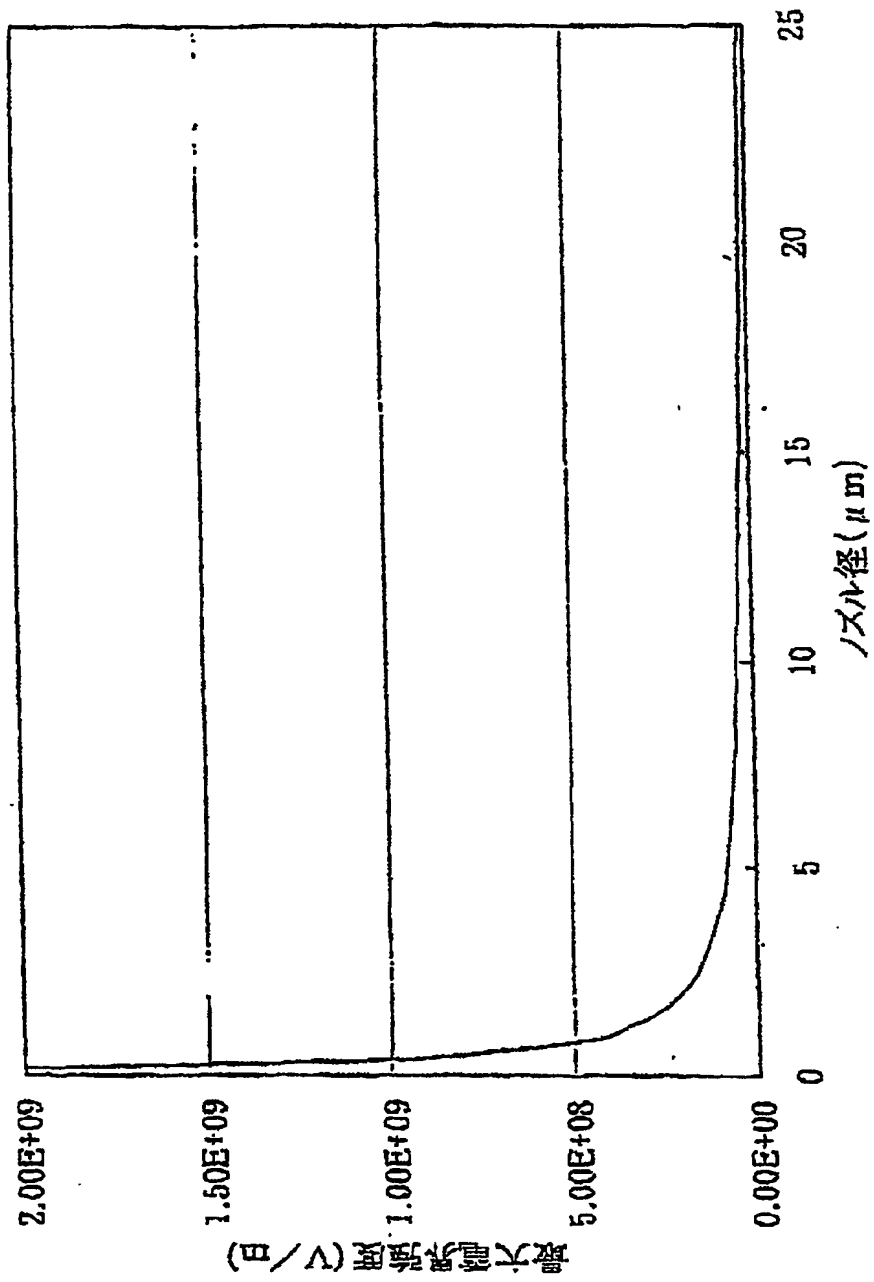
【図 6】



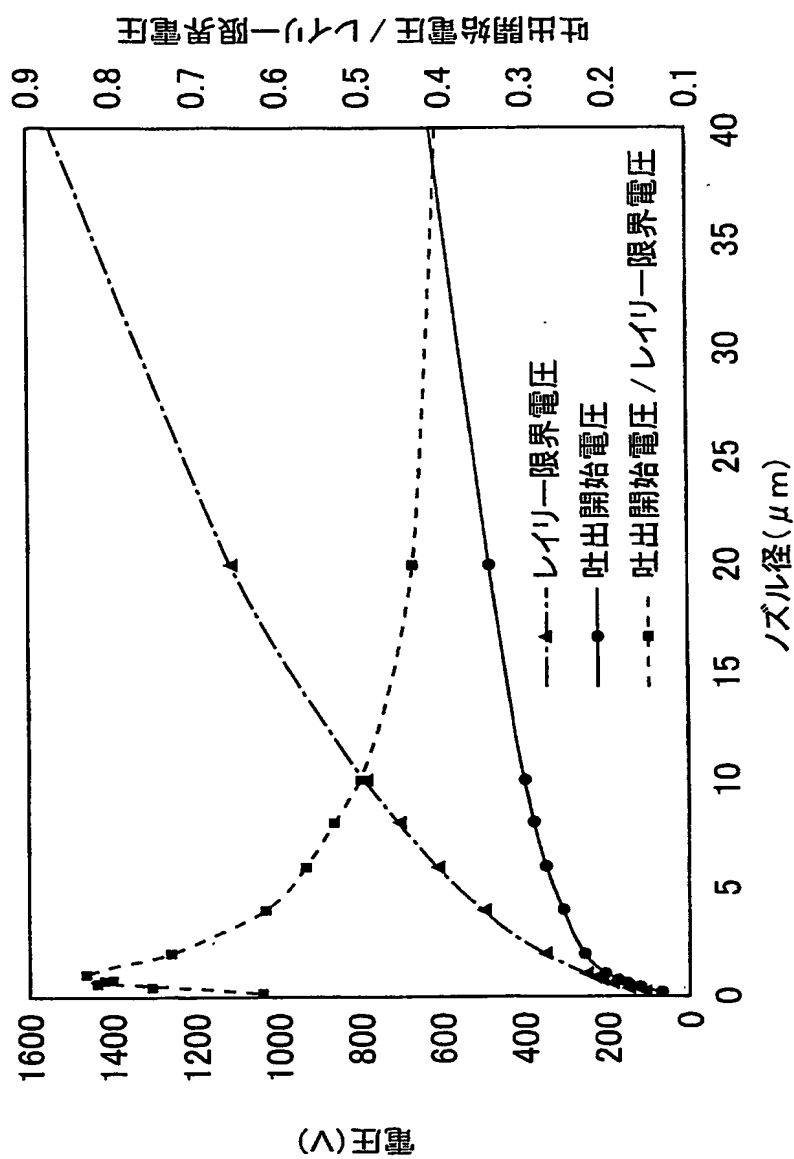
【図 7】

ノズル径 ( $\mu\text{m}$ )	最大電界強度 (V/m)		変動率 (%)
	ギャップ 100 ( $\mu\text{m}$ )	ギャップ 2000 ( $\mu\text{m}$ )	
0.2	$2.001 \times 10^9$	$2.00005 \times 10^9$	0.05
0.4	$1.001 \times 10^9$	$1.00005 \times 10^9$	0.09
1	$0.401002 \times 10^9$	$0.40005 \times 10^9$	0.24
8	$0.0510196 \times 10^9$	$0.05005 \times 10^9$	1.94
20	$0.0210476 \times 10^9$	$0.0200501 \times 10^9$	4.98
50	$0.00911111 \times 10^9$	$0.00805 \times 10^9$	13.18

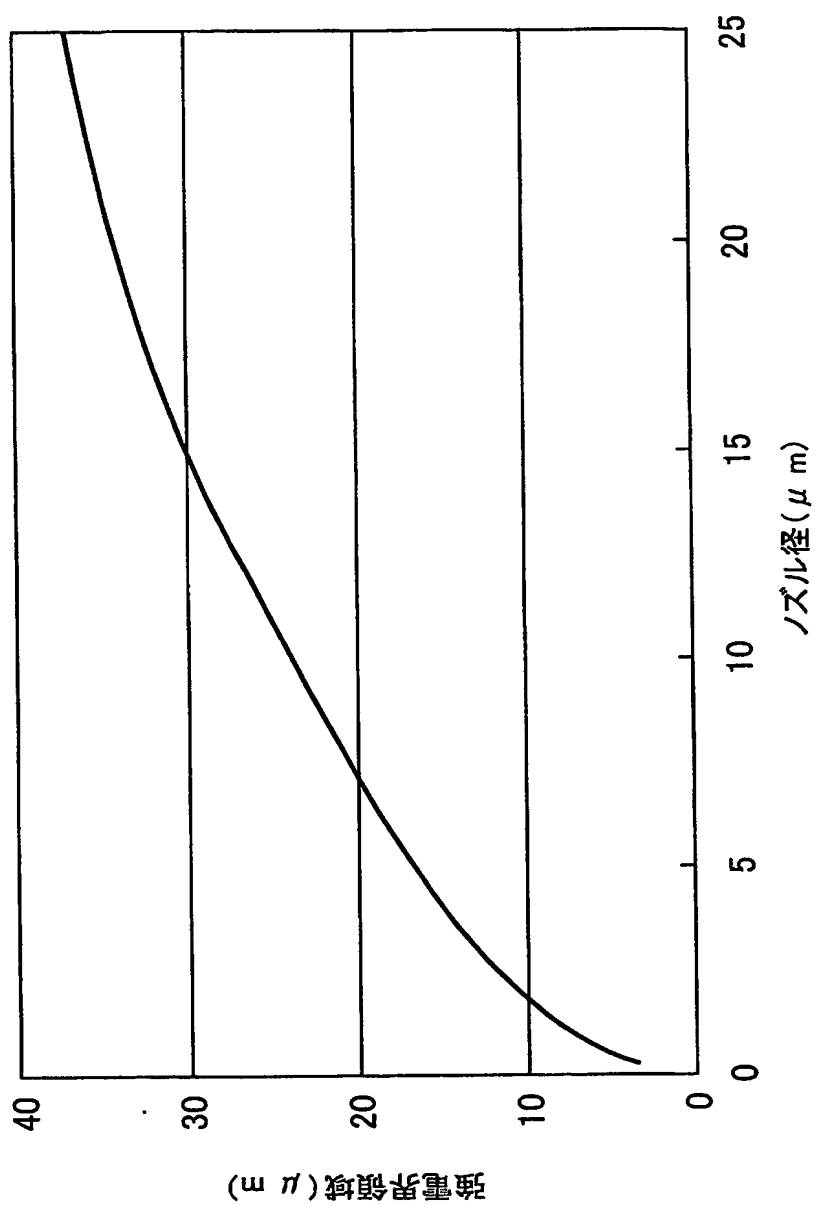
【図 8】



【図 9】

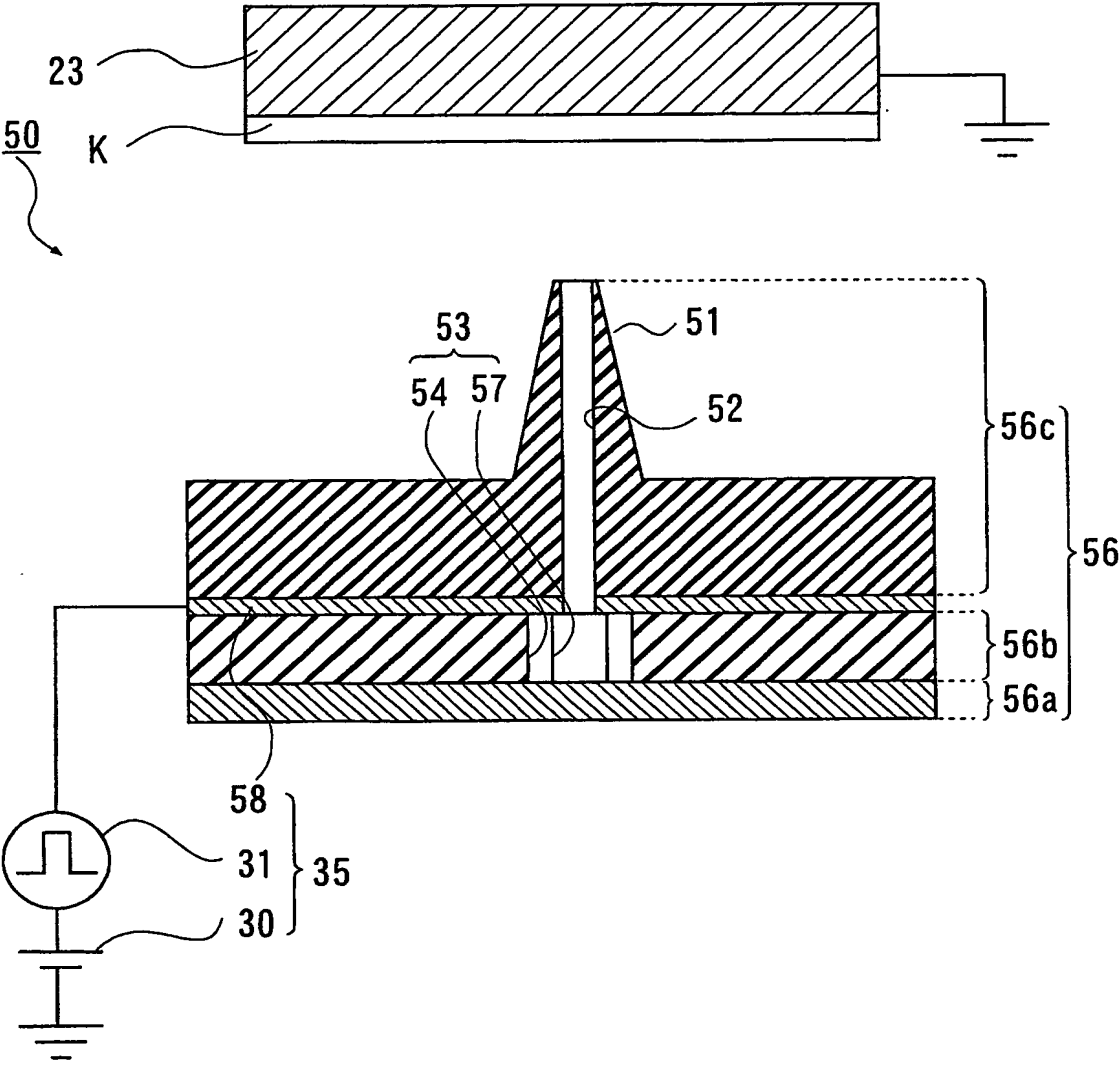


【図 10】

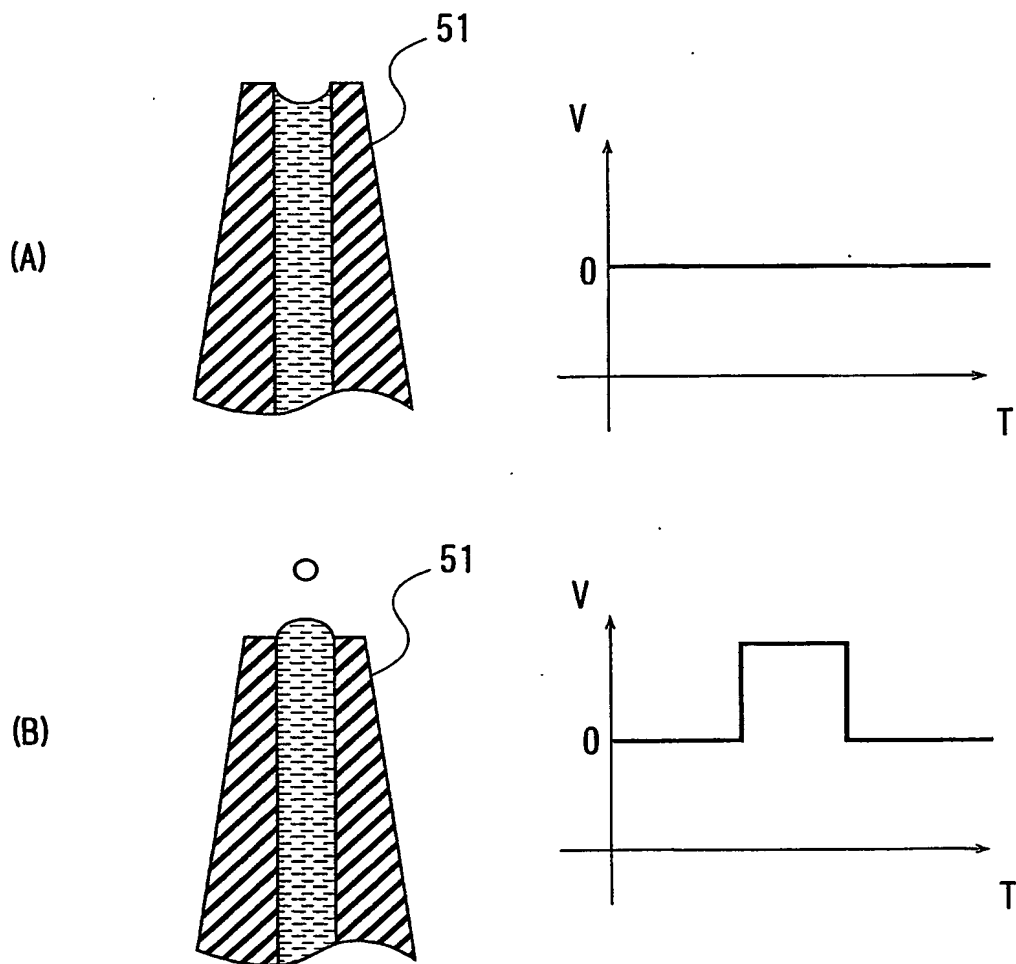




【図 12】



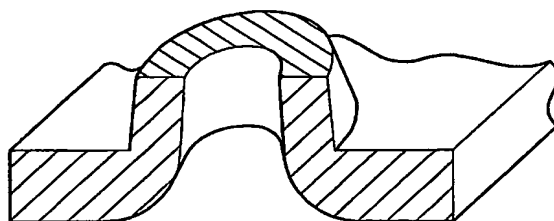
【図 13】



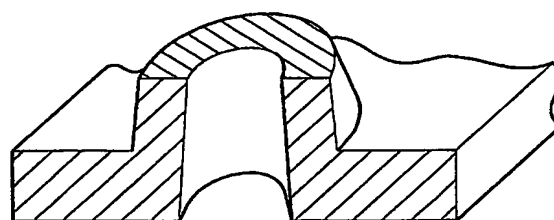


【図 14】

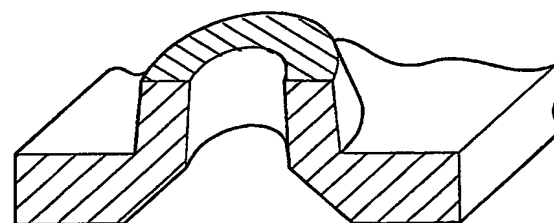
(A)



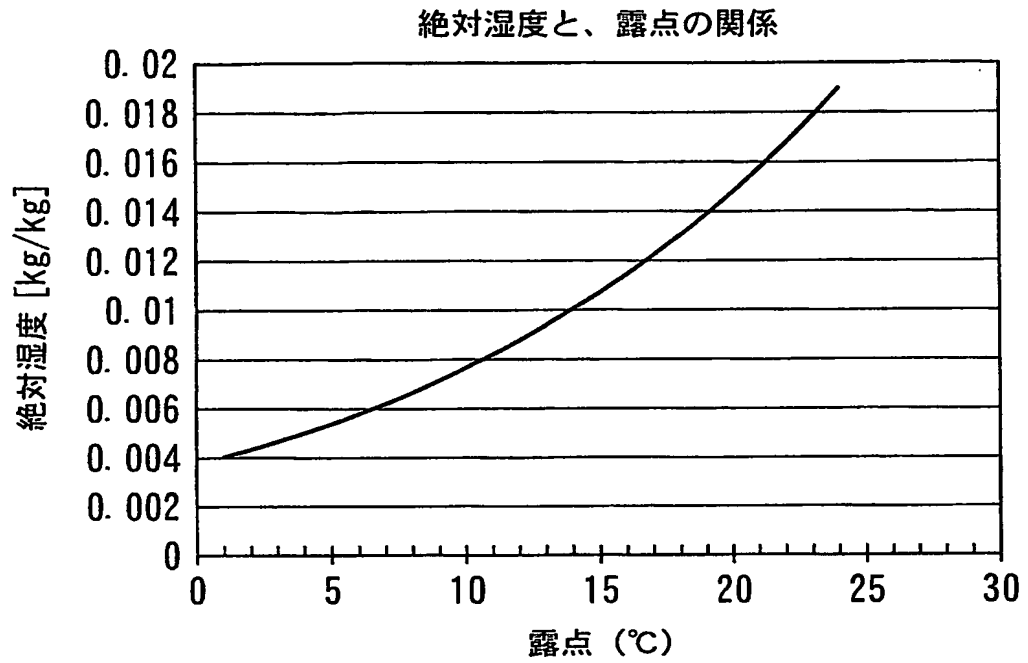
(B)



(C)



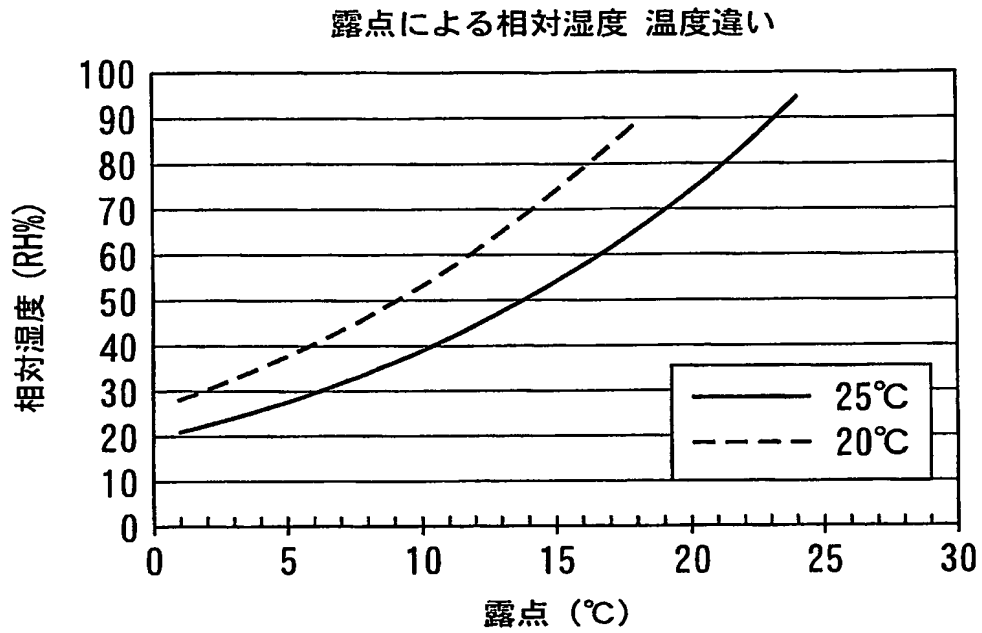
【図 15】



【図 16】

露点温度 °C	絶対湿度 kg/kg
9	0.00704
10	0.00756
11	0.00812
12	0.00871
13	0.00935
14	0.01001
15	0.01072
16	0.01146
17	0.01224
18	0.01306
19	0.01391
20	0.01480

【図 17】



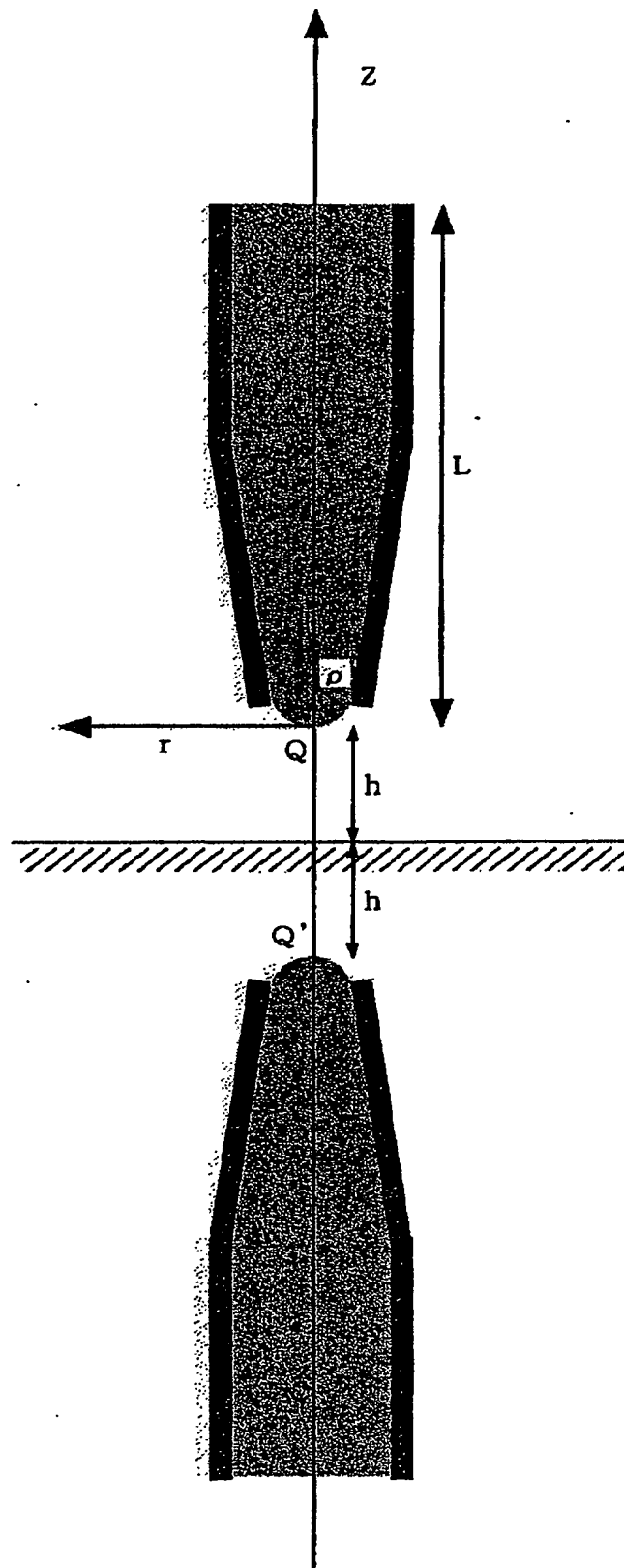
【図 18】

	露点温度 °C	表面処理	表面抵抗 $\Omega$ /cm	変動率 %
比較例	6	なし	$10^{14}$	20
比較例	6	コルコート P	$10^{10}$	10
実施例	6	コルコート 200	$10^9$	3
実施例	6	コルコート N-103X	$10^8$	2
実施例	6	コルコート SP2001	$10^5$	2

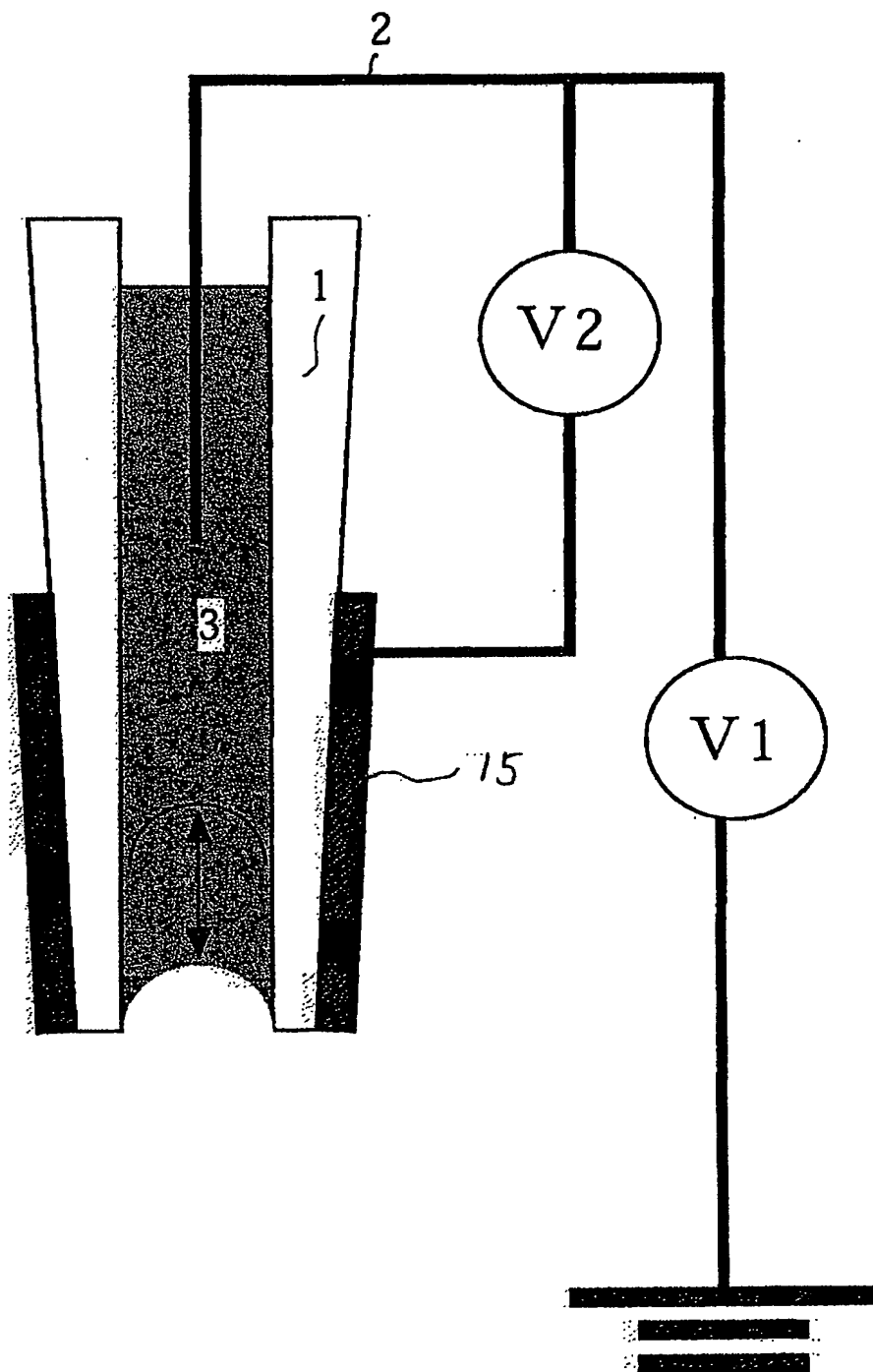
【図 19】

	露点温度 ℃	変動率 %
比較例	1	20
比較例	3	15
比較例	6	10
実施例	9	5
実施例	14	3
実施例	17	3

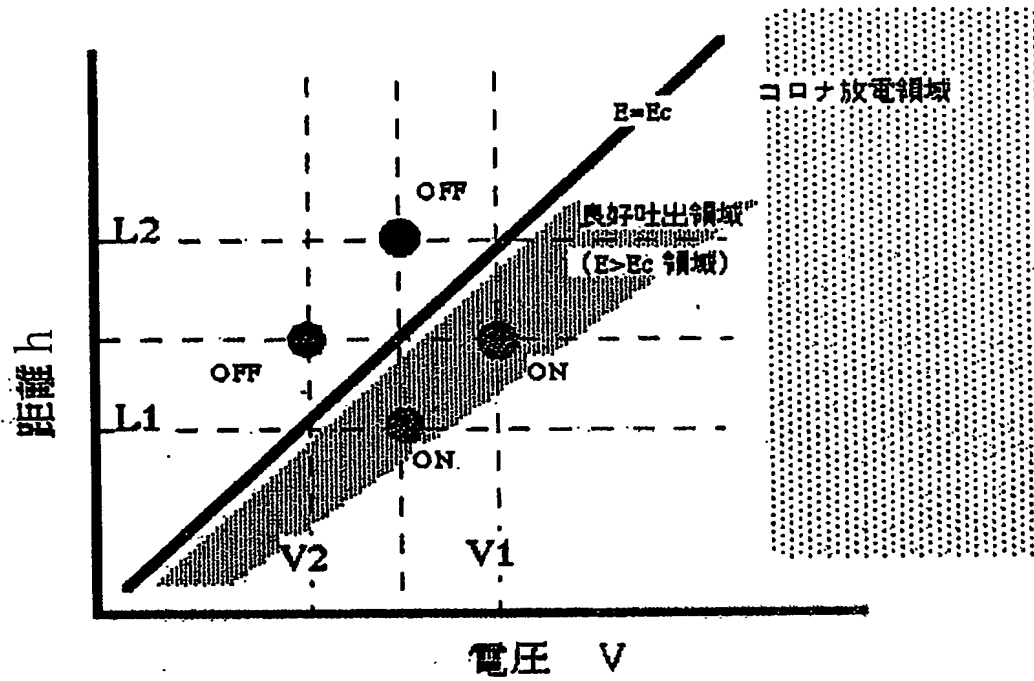
【図 20】



【図 21】



【図 22】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 液滴の微小化、吐出の安定化、吐出印加電圧の低減、着弾精度の向上、着弾ドットの径の大きさの安定を課題とする。

**【解決手段】** 帯電した溶液の液滴を基材 K に吐出する液体吐出装置 10 であって、先端部から液滴を吐出する先端部の内部直径が  $25[\mu\text{m}]$  以下のノズル 51 を有する液体吐出ヘッド 56 と、ノズル 51 内に溶液を供給する溶液供給手段 53 と、ノズル 51 内の溶液に吐出電圧を印加する吐出電圧印加手段 35 と、液滴の吐出を受ける絶縁性素材からなる基材 K とを備え、液体吐出ヘッド 56 の吐出を行う雰囲気を、露点温度 9 度 (°C) 以上であって水の飽和温度未満に維持する吐出雰囲気調節手段 70 を備えている。

**【選択図】** 図 11



特願 2 0 0 3 - 2 9 0 5 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 1 2 7 0 ]

1. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社

特願 2 0 0 3 - 2 9 0 5 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 0 4 9 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号

氏 名 シャープ株式会社

特願 2 0 0 3 - 2 9 0 5 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 3 0 1 0 2 1 5 3 3 ]

1. 変更年月日 2 0 0 1 年 4 月 2 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区霞が関 1 - 3 - 1

氏 名 独立行政法人産業技術総合研究所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**